Chemie der Rosenfarbstoffe

Von Conrad Hans Eugster * und Edith Märki-Fischer

Wir geben einen Überblick über Farbstoffe aus Blüten und Früchten alter und moderner Rosen und können zeigen, daß die gelben Farben der Rosen durch Carotinoide, die roten durch Anthocyanine und die modernen orangeroten durch ein Gemisch beider erzeugt werden. Der großen strukturellen Vielfalt bei Carotinoiden steht eine überraschend geringe bei Anthocyaninen gegenüber. Bei den Carotinoiden aus Rosenblüten ist der Zusammenhang zwischen Struktur und verwendetem Kreuzungspartner evident: alte gelbe Rosen, enstanden durch Einkreuzen von chinesischen Sorten, besitzen vorwiegend Carotinoide aus frühen Biogenesestufen, neuere gelbe Rosen mit Abstammung von mittelasiatischen *Foetida*-Typen führen dagegen weiterführende Hydroxylierungen, Epoxidierungen und Epoxidtransformationen mit Leichtigkeit aus. Ein neuer Carotinoidabbau verläuft nach dem Schema $C_{40} \rightarrow C_{13} + C_{27} \rightarrow C_{13} + C_{14}$, wobei die C_{13}-Verbindungen Duftstoffe sind. Für die Stabilisierung der Anthocyanin-Chromophore im physiologischen pH-Bereich ist die Copigmentierung mit Flavonolglycosiden wesentlich. Viele Rosenblüten, so auch diejenigen der früher medizinisch verwendeten Apothekerrose, enthalten große Mengen von stark adstringierend wirkenden Ellagitanninen, die Ester aus Monosacchariden und Gallussäure sind.

1. Einleitung

Der Begriff Rose ist bedeutungsschwer und weckt in uns je nach Erfahrung verschiedene Vorstellungen. Diese Assoziationen reichen vom Rosenduft bis zu den Rosenstöcken mit klangvollen Namen im eigenen oder nachbarlichen Garten oder in den großen Rosarien der Welt; sie beziehen sich auch auf Schnittrosen als Geschenk oder Tafelschmuck bei festlichen Veranstaltungen. Sie umfassen aber auch die Symbolik der Rosen[1], ihre Rolle in Geschichte, Architektur, Heraldik, Malerei und Literatur mit den kostbaren alten Buchmalereien[2], schweifen möglicherweise auch zu Rosengesellschaften, ihren Zeitschriften, zu Züchtung, Vermehrung, Handel und Verwendung von Rosen in der Hortikultur[3].

Alle Gartenrosen stammen von Wildrosen (botanische Rosen = Spezies und deren Naturhybriden) ab. Durch Mutation, Hybridisierung und Auslese ist allmählich eine große Zahl von Gartenrosen (Sorten = genetisch identische Pflanzen, die vegetativ vermehrt werden) entstanden. Im *Rosenlexikon* von *Jaeger*[4] sind etwa 15000, in *Modern Roses 8*[5] etwa 14000 alte und neuere, registrierte Sorten beschrieben[6]. Fachleute schätzen die Zahl aller bis heute erzeugten Gartenrosen auf 50000[3b]. Wenn auch viele, vor allem neuere Sorten nach wenigen Jahrzehnten wieder verschwinden, so ist die Rose unter allen Gartenpflanzen doch die einzige, bei der noch sehr viele Zeugen alter Hybridisierungsarbeit erhalten geblieben sind. Bei einzelnen Sorten reicht die Entstehung ins frühe Mittelalter zurück[7]. Dieses einzigartige „Material" ist bisher noch nie für eine vergleichende, naturwissenschaftliche Untersuchung benutzt worden.

Gartenrosen und Wildrosen besitzen drei strukturell verschiedene Farbstoffgruppen, und zwar Chlorophylle, Flavonoide (eingeschlossen Anthocyanine) und Carotinoide. Die Farbe Gelb war bei den alten europäischen Gartenrosen nicht vorhanden; die Blüten der klassischen Gallica-, Alba-, Damaszener-, Zentifolien- und Moosrosen waren stets weiß, rosa oder rot in vielen Nuancen. Der Einzug von Gelb in die Farbskala der Gartenrosen (etwa ab 1820) ist, wie man den alten Rosenbüchern entnehmen kann, mit großer Begeisterung aufgenommen worden. Entsprechend übertrieben empfinden wir heute die zeitgenössischen Farbbeschreibungen und Abbildungen. Auf die Entwicklung der Farbe Gelb bis zur heutigen Zeit wird in Abschnitt 7.7 eingegangen.

2. Carotinoide in Rosen

2.1. Allgemeines

Die Annahme, daß die Gelbfärbung von Rosenpetalen durch Flavonolglycoside bedingt ist, hat sich bis in die neueste Zeit gehalten[8]. Erst seit 1963 wurde aufgrund von qualitativen Tests (Löslichkeit in Ether, Blaufärbung mit $SbCl_3$ etc.) vermutet, daß Carotinoide als Farbstoffe vorliegen[9]. Außer in[9b] wurde bei den Untersuchungen auf den Versuch einer Identifizierung verzichtet. In Wirklichkeit enthalten alle Rosenblüten, auch die von gelben Rosen, relativ viel Flavonoide. Sie tragen jedoch zur Absorption im VIS-Bereich nur dann bei, wenn sie in hoher Konzentration und zusammen mit Carotinoiden vorkommen. In solchen Fällen entsteht ein bräunliches Ockergelb[10]. Experimentell nachgewiesen ist dies bei 'William Allen Richardson' (*Vve. Ducher*, 1878) und 'Whisky Mac' (*Tantau*, 1967)[11, 12], deren Blüten bräunlich-gelb sind.

Allgemein verbreitet sind Carotinoide in den Antheren (Staubblättern) der Rosen, wobei ihre Funktion noch durchaus rätselhaft ist. Hier kommen auch solche Carotinoide vor, die in Petalen (Kronblättern) bisher nicht nachgewiesen werden konnten (siehe Abschnitte 2.2 und 11).

Unsere Untersuchungen an etwa 40 gelb oder gelblich blühenden Rosensorten und Spezies haben nun zur Identifizierung von ca. 75 Carotinoiden geführt[13] (Abb. 1). Auf die einzelnen Strukturen wird in den nachfolgenden Abschnitten eingegangen.

[*] Prof. Dr. C. H. Eugster, Dipl.-Chem. E. Märki-Fischer
Organisch-chemisches Institut der Universität
Winterthurerstrasse 190, CH-8057 Zürich (Schweiz)

1, 1a, Phytoin, λ_{max} = 275/285/298

2, 2a, Phytofluin, λ_{max} = 331/347/367

3, 3a, 3b, ζ-Carotin, λ_{max} = 379/400/424

4, 4a, 4b, Neurosporin, λ_{max} = 416/438/468

5, 5a - 5e, Lycopin, λ_{max} = 444/470/501

6, 6a, β,ψ-Carotin (früher γ-Carotin), λ_{max} = 435/459/489

7, 7a, 7b, β,β-Carotin, λ_{max} = 450/478

8, 8a, ε,ψ-Carotin (früher δ-Carotin), λ_{max} = 429/455/484

9, β,ε-Carotin (früher α-Carotin), λ_{max} = 420/444/472

10, 10a - 10e, Rubixanthin ((5'Z) = Gazaniaxanthin), λ_{max} = 435/460/491

11, 11a - 11c, β-Kryptoxanthin, λ_{max} = 450/478

12, α-Kryptoxanthin (früher Zeinoxanthin), λ_{max} = 420/444/472

13, 13a, 13b, Zeaxanthin, λ_{max} = 450/478

14, Lutein (früher Xanthophyll), λ_{max} = 420/444/472

15, 3'-Epilutein (früher Calthaxanthin), λ_{max} = 420/444/472

16, 16a, Antheraxanthin, λ_{max} = 422/445/473

17, (8*R*)-Mutatoxanthin, λ_{max} = 403/426/451

18, (8*S*)-Mutatoxanthin, λ_{max} = 404/427/452

19, 19a, Violaxanthin, λ_{max} = 415/438/468

20, 20a, (8'*R*)-Luteoxanthin, λ_{max} = 398/422/448

Abb. 1. Aus Rosen isolierte Carotinoide. λ_{max} gibt die Banden im sichtbaren Bereich in nm an. Formelnummern ohne Kleinbuchstaben bedeuten (all-*E*)-Verbindungen. Formelnummern mit Kleinbuchstaben (*Z*)-Isomere. Die Stellung der (*Z*)-Doppelbindung wird in einigen Fällen mit einer Wellenlinie angegeben, d. h. eine Wellenlinie z. B. von C(14) nach C(15) bedeutet, daß eine (15*Z*, 15'*Z*)-Doppelbindung vorliegt. Zu beachten ist, daß nicht nur (mono-*Z*)-, sondern auch (di-*Z*)- usw. Carotinoide vorkommen können.

2.2. Analyse und Identifizierung

Unsere erste Analyse der Carotinoide aus der gelbblühenden *R. foetida* mit der klassischen Adsorptionschromatographie führte 1977 zur Identifizierung von sieben Carotinoiden[13a]. Eine sieben Jahre später wiederholte Untersuchung an Material derselben Pflanze mit verfeinerten Methoden erlaubte die Identifizierung von fast 40 Komponenten[13d]. Dies ist in erster Linie auf die Einführung neuer HPLC-Methoden zurückzuführen, die zusammen mit Hochfeld-^{1}H-

21, **21a**, (8'S)-Luteoxanthin, λ_{max} = 398/422/448

22, (8S, 8'S)-Auroxanthin, λ_{max} = 378/398/423

23, (8S, 8'R)-Auroxanthin, λ_{max} = 378/398/423

24, **24a** = (9Z), (8R, 8'R)-Auroxanthin, λ_{max} = 378/398/423

25, **25a**, Neoxanthin (früher Trollixanthin, Foliaxanthin), λ_{max} = 415/438/468

26, (8'S)-Neochrom (Trollichrom), λ_{max} = 398/422/448

27, (8'R)-Neochrom (Trollichrom), λ_{max} = 398/422/448

28, **28a**, Latoxanthin, λ_{max} = 417/440/468

29, (8'R)-Latochrom, λ_{max} = 398/422/448

30, (8'S)-Latochrom, λ_{max} = 398/422/448

31, Karpoxanthin, λ_{max} = 420/444/472

32, β-Citraurin, λ_{max} = 445/470

33, 10'-Apolycopin-10'-ol, λ_{max} = 392/414/441

34, 10'-Apolycopin-10'-säure, λ_{max} = 415/437/465

35, **35a**, 10'-Apo-β-carotin-10'-ol, λ_{max} = 378/398/418

36, **36a**, 10'-Apo-zeaxanthin-10'-ol (Galloxanthin), λ_{max} = 378/398/418

37, **37a**, Sinensiaxanthin, λ_{max} = 373/393/418

38, **38a** = (9Z), (8R)-Sinensiachrom, λ_{max} = 351/370/398

39, **39a** = (9Z), (8S)-Sinensiachrom, λ_{max} = 351/370/398

40, **40a**, Rosafluin, λ_{max} = 323/338/358

Abb. 1. Fortsetzung.

NMR- und anderen spektroskopischen Methoden die Analyse auch minoritärer Komponenten (nur in kleinen Anteilen vorkommende Substanzen) erlaubt, in zweiter Linie auf die Synthese von Vergleichssubstanzen, die parallel zu den Isolierungsarbeiten ausgeführt wurde. Es zeigte sich nämlich rasch, daß die isolierten Verbindungen im Submilligramm-Bereich stets Fremdsubstanzen enthielten, die die Zuordnung der Signale in den jeweiligen Spektren unsicher machten. Vordringlich war auch die Klärung der sterischen Verhältnisse von 5,6- und 5,8-Epoxiden, die in neueren Rosensorten in großer Zahl vorkommen[14]. Unter den oft verwendeten konstitutionellen Bezeichnungen Aurochrom, Lu-

teoxanthin, Auroxanthin verbergen sich zahlreiche, zuvor nicht identifizierte Stereoisomere. So enthält Auroxanthin drei Paare konstitutionell identischer Chiralitätszentren, was bei Annahme einer (all-*E*)-Konfiguration das Auftreten von 20 Diastereoisomeren (16 Enantiomerenpaare und 4 Mesoformen) voraussehen läßt. Liegt eine einzige, nicht-zentrale (*Z*)-Doppelbindung vor, steigt die Isomerenzahl auf 32 Enantiomerenpaare. Selbst wenn man biogenetische Argumente für die (3*S*,5*S*,3'*S*,5'*S*)-Chiralität geltend macht, bleiben noch zahlreiche Isomere zu identifizieren. Auch ist in diesem Zusammenhang das überraschende Vorkommen von 3'-Epilutein **15** in Antheren von *R. gallica officinalis* und anderer Rosen zu beachten[13].

Die Isolierung von Carotinoiden aus Blüten bietet bei Einhaltung der üblichen Vorsichtsmaßnahmen (möglichst frisches Material, entgaste Lösungsmittel, Vermeidung von direktem Licht, rasches Arbeiten, Schutzgas wenn möglich) keine besonderen Schwierigkeiten. Beachtet werden muß vor allem die Labilität der 5,6-Epoxide gegenüber Säuren, weshalb wir dem Extraktionsgut stets genügend feinst pulverisiertes $CaCO_3$ zusetzen. Vor einer Chromatographie werden Phytosterole aus Acetonlösung durch Kühlen abgeschieden. Zur Vortrennung der verseiften Carotinoide verwenden wir meist Kieselgel (Merck 40–63 μ) mit Hexan/Et_2O- oder Hexan/Aceton-Gemischen (Achtung auf mögliche Kondensation mit Aldehyden) unter Zusatz von 0.05% $Et(iPr)_2N$, bei kleinen Mengen auch Kieselgelplatten (z. B. Merck 60, F254, 0.25 oder 0.5 mm). Bei Vorhandensein von Hauptkomponenten müssen diese durch Kristallisation abgetrennt werden (HPLC-Kontrolle).

Die sich anschließenden HPLC-Trennungen wurden wie folgt ausgeführt: Kohlenwasserstoffe an Spherisorb ODS-5μ mit Acetonitril/THF-Gemischen oder an Spherisorb NH_2-5μ mit Hexan/$Et(iPr)_2N$; Fraktionen mit Monohydroxy-, Dihydroxy-, Hydroxyepoxy-, Neoxanthin- und Latoxanthin-Polarität je separat an Spherisorb S-5 CN mit Hexan + 0.1% $Et(iPr)_2N$ und Zumischung von Dichlormethan/MeOH unterschiedlicher Zusammensetzung mit einem Gradienten-Elutionsverfahren[13, 15].

Zur sicheren Identifizierung seltener oder nur in Spuren vorkommender Carotinoide ist die Aufnahme von UV/VIS-, NMR-, Massen- und CD-Spektren sowie die Cochromatographie mit authentischen Proben notwendig. Der Besitz einer eigenen Spektrenbibliothek ist von großem Nutzen, andernfalls ziehe man Kompilationen von UV/VIS-[16], NMR-[17], CD-[17a, 18] und Massenspektren[17a, 19] zu Rate.

3. Weiße Rosen

Die Petalen von weißen Rosen remittieren einen hohen Anteil des auftreffenden sichtbaren Lichts. Sie sind demnach mehr oder weniger frei von Stoffen, die Licht der Wellenlängen 400–700 nm absorbieren. Dennoch sind die Petalen nicht transparent, was auf die vielen luftgefüllten Hohlräume zwischen den Zellen, die sogenannten Intercellularen, zurückzuführen ist. Beim Verdrängen der Luft, z. B. durch Eintauchen einer Petale in Aceton, vermindern sich Glanz und Remission sehr rasch. Andererseits enthalten die Petalen bedeutende Mengen an UV-absorbierenden Substanzen, vor allem große Mengen an Flavonolglycosiden. Diese sind bisher nur an ganz wenigen Sorten genauer untersucht worden; so enthält 'Niphetos' (*Bougère*, 1843) viel Quercetin, etwas Isoquercetin, Rutin, Spiräosid und weitere noch unbekannte Flavonoide (siehe Abschnitt 8.5.2). Mehr ist über die Carotinoide bekannt[12] (Tabelle 1): In allen von uns untersuchten weißen Rosen kommen nicht zu vernachlässigende Mengen an Carotinoiden vor (so in *R. pimpinellifolia*, 'Niphetos', 'Mme. Plantier' (*Plantier*, 1835), 'Alberic Barbier' (*Barbier*, 1900), 'Yvonne Rabier' (*Turbat*, 1910), 'Nevada'

Tabelle 1. Carotinoide in weißen Rosen.

Rosen	Gehalt [a]	N [b]	KW [c]	Anteil [%] OH [d]	Epoxide	AC [e]
R. pimpinellifolia	5.8	29	56 (**1**, **2**)	22 (14)	17	5
'Sombreuil' (*Robert*, 1850)	3.8	32	80 (**1**, **2**)	6.8	9.9	1.4
'Virgo' (*Mallerin*, 1947)	8.6	15	94 (**1**, **2**)	2.2	0.7	2.9

[a] mg Carotinoide/100 g getrocknete Petalen. [b] N = Anzahl identifizierter Carotinoide. [c] KW = Kohlenwasserstoffe; in Klammern die Hauptcarotinoide. [d] Xanthophylle. [e] AC = Apocarotinole.





Abb. 2. Links: 'Merveille de Lyon' (Abbildungsmaßstab 1:5.5; Buschrose, *Pernet Père*, 1882) mit praktisch vollständiger Blockierung der Farbstoffsynthese. Mitte: 'Schneeschirm' (1:5; Kleinstrauch, *Tantau*, 1946). Rechts: 'Nevada' (Strauch, *Pedro Dot*, 1927); 'Schneeschirm' und 'Nevada' haben beide eine temperaturabhängige, partielle Farbstoffsynthese.

(*Dot*, 1927), 'Virgo' (*Mallerin*, 1947), 'Schneewittchen' (*Kordes*, 1958)), aber der Hauptbestandteil sind farblose Kohlenwasserstoffe. Die ebenfalls vorhandenen farbigen Carotinoide dürften aus der Basis der Petalen („Nagel") stammen; auch Epoxide sind vorhanden. Bemerkenswert sind die Apocarotinole. Unter ihnen befindet sich hauptsächlich das veresterte Rosafluin **40**[13h], das ähnlich wie Phytofluin **2** mit einem Emissionsmaximum im Blaugrünen ($\lambda_{exc} = 359$; $\lambda_{em} \approx 525$) fluoresziert. Damit übernehmen diese Substanzen, sofern sie in genügenden Mengen vorhanden sind und keiner Löschung durch Begleitsubstanzen unterliegen, eine natürliche Aufhellerfunktion. Rosafluin ist ein Katabolit von ζ-Carotin oder beliebigen Carotinoiden späterer Biogenesestufen (siehe Abschnitt 7.6). Zur Bestimmung des Weißgrades bei Rosen siehe[13i]. Einige schöne Beispiele weißer Rosen zeigt Abbildung 2.

4. Grüne Rosen

Rosen mit grünen Blütenblättern sind sehr selten. Das bekannteste Beispiel ist die *R. chinensis viridiflora* (Abb. 3). Sie soll nach[20] 1833 in South Carolina durch Mutation entstanden sein. Ihre hellgrünen, oft braunrötlich überhauchten Blüten enthalten ohne Zweifel Chlorophylle; genauere Untersuchungen fehlen jedoch.



Abb. 3. *Rosa chinensis viridiflora* (Abbildungsmaßstab 1:5).

Verschiedene moderne weiße Rosen zeigen gelegentlich einen deutlichen Grünstich wie 'Green Ice' (*Moore*, 1971), 'Greensleeves' (*Harkness*, 1980) oder 'White Success' (*Jelly*, 1985). Auch sie dürften Chlorophylle enthalten.

5. Zur Struktur der Rosencarotinoide

Die meisten der in Abbildung 1 aufgelisteten Carotinoide kommen auch in anderen gelben, carotinoidhaltigen Blüten vor, doch ist uns keine weitere, derart genaue Analyse bekannt. Als neu darf die Fülle an epoxidischen Carotinoiden, die vielen (*Z*)/(*E*)-Isomere und der Reichtum an Apocarotinoiden hervorgehoben werden. Die in den Formeln chiraler Carotinoide angegebenen Absolutkonfigurationen sind zum Teil parallel zu den Untersuchungen an Rosen festgelegt worden, so auch die Struktur der C(5),C(6)-Diole in Latoxanthin **28**, Latochrom **29**, Karpoxanthin **31**[13d, 21], Neoflor[22] und anderer Carotinoide mit Triol-Endgruppen[23]. Ähnliches trifft auf die 5,6-Epoxy-[14, 24] und 5,8-Epoxy-Endgruppen[14, 24c, 25] zu.

Von grundlegender Bedeutung war die Bestimmung der absoluten Konfiguration von C(6) in der ε-Endgruppe[26], von OH-C(3) in der Zeaxanthin-Endgruppe[24a], von OH-C(3') in Lutein **14**[27a] und 3'-Epilutein **15**[27b] sowie der Allenkonfiguration in Neoxanthin **25** und ähnlichen Verbindungen[28]. Sie alle haben charakteristische spektrale und chiroptische Daten, die sich heute an isolierten Substanzen leicht bestimmen lassen. Eine Positionsbestimmung von (*Z*)/(*E*)-isomeren Carotinoiden ist NMR-spektroskopisch[17] leicht möglich. Eine Erkennung ist oft auch am sogenannten *cis*-Peak[29] möglich.

6. Zur Synthese von Vergleichscarotinoiden

Es wurde bereits in Abschnitt 2.2 erwähnt, daß zur Sicherung der Struktur von minoritären Carotinoiden aus Rosen Vergleichssubstanzen synthetisiert wurden. Sie sollen hier, soweit es sich um Synthesen von optisch aktiven Endgruppen handelt, kurz erwähnt werden. Erschöpfende Information über den Aufbau der Polyenketten bietet[30].

Optisch aktive Carotinoide mit der ε-Endgruppe, beispielsweise β,ε-Carotin **9**, wurden aus den enantiomeren α-Iononen **41** und *ent*-**41** aufgebaut (Schema 1). Diese wurden stets durch eine Racematspaltung der diastereoisomeren Menthylhydrazone nach[31], modifiziert nach[32a], gewonnen. Übersichtliche Transformationen an **41** erlaubten die Herstellung von **42** und via Hydrolyse von dessen Glycol[32b]. Für die Synthese von oxygenierten Carotinoiden, z. B. von Zeaxanthin **13**, ist das mittlerweile industriell hergestellte (4*R*,6*R*)-4-Hydroxy-2,2,6-trimethylcyclohexanon **43** wichtig geworden[33]. Aus diesem ließ sich u. a. auch das sonst schwer zugängliche 3-Hydroxy-β-ionon **44** synthetisieren[34]. Die Synthese der Triol-Endgruppe **45** ist in[23] be-

Schema 1.

schrieben. Die Violaxanthin-Endgruppe **47** wurde durch eine enantioselektive Epoxidierung nach *Katsuki-Sharpless*[35] an geschützter Isophoroncarbonsäure, bzw. dem entsprechenden β-Cyclogeraniol gewonnen mit **46** als Zwischenprodukt[36]. Verbindung **46** erwies sich auch als geeignetes Ausgangsmaterial zur Synthese von allenischen Endgruppen, z. B. von **48**[37] und der Auroxanthin-Endgruppe **49**[38]. Damit war auch der Weg offen zur Synthese von Neoxanthin **25**, einem der mengenmäßig wichtigsten, in grünen Pflanzen vorkommenden Carotinoide.

Dieser Abschnitt zeigt auch, daß die Beschäftigung mit Rosenfarbstoffen zu Ergebnissen geführt hat, deren Bedeutung weit über den engeren Rahmen hinausreicht.

7. Biogenese der Carotinoide in Rosenblüten

Wenn wir versuchen, die in den Abschnitten 2, 3 und 5 dargestellten Ergebnisse in einen Zusammenhang zu bringen, so bietet sich die Einordnung in den biogenetischen Ablauf an. Die Biogenese ist zwar an anderen Pflanzen als Rosen erarbeitet worden[39], dürfte jedoch auch für diese, zumindest in den Grundzügen, gültig sein. Die wesentlichen Schritte, erweitert durch die in Rosen aufgefundenen katabolen Reaktionen, sind in Schema 2 zusammengefaßt. Allerdings ist die (*Z*)/(*E*)-Isomerie kaum berücksichtigt. In den letzten Jahren ist dank verbesserter Trennmethoden klar geworden, daß diese Isomere nicht Artefakte einer Aufarbeitung sind. So ist Phytoin **1** genuin eine (15*Z*)-Verbindung, in Rosen findet man jedoch eine Mischung von (15*Z*)- und (15*E*)-**1**. Die übrigen, trisubstituierten Doppelbindungen haben, mit Ausnahme derjenigen an C(1) und C(1'), (*E*)-Konfiguration. Trotzdem weisen die meisten (*Z*)/(*E*)-isomeren Carotinoide, soweit sie in diesem Zusammenhang aufgeklärt werden konnten, eine Isomerie an einer oder mehreren trisubstituierten Doppelbindungen auf. Man kann dies durch eine jeweils neue Isomerisierung für jede Stufe der Carotinoid-Biogenese erklären. Möglich ist aber auch eine von *Pattenden* et al.[40] erwähnte Isomerisierung während der Dehydrierung, wobei die neu in Konjugation tretende Doppelbindung (*Z*)-Konfiguration annehmen kann. Allerdings führt diese Annahme zu einer Kaskade von verschiedenen Biogenesewegen mit jeweils (*Z*)/(*E*)-isomeren Zwischenprodukten.

1. Acetyl-CoA → C_{40} → **1** (Phytoin)
2. Dehydrierungen: **1** → **2** → **3** → **4** → **5**
   - 2.1. Abbaureaktionen
3. Cyclisierungen
   - 3.1. (all-*E*)-**5** → **6** → **7**
   - 3.2. (5-*Z*)-**5**(?) → **8** → ε,ε-Carotin
   - 3.3. Abbaureaktionen
4. Hydroxylierungen: z. B. **6** → **10**; **9** → **12** → **14**
7 → **11** → **13**
   - 4.1. Abbaureaktionen
5. Epoxidierungen
   - 5.1. Abbaureaktionen
6. Epoxidtransformationen
   - 6.1. 5,8-Epoxide
   - 6.2. Hydrolyse
   - 6.3. Allenbildung
   - 6.4. Abbaureaktionen

Schema 2. Die wichtigsten Schritte der Carotinoid-Biosynthese und der Carotinoid-Transformationen.

7.1. Biogenesestufe 2

Die Carotinoide **1–5** finden wir in den meisten Rosenblüten, jedoch mit unterschiedlicher und zugleich charakteristischer Häufigkeit. In weißen Rosen sind, wie bereits in Abschnitt 3 erwähnt, Phytoin, Phytofluin und gelegentlich ζ-Carotin vorherrschend. Demnach ist die Biogenese schon auf der Stufe der Desaturasen stark gehemmt. Die nachgewiesenen Produkte des Carotinkatabolismus in weißen Rosen, nämlich Rosafluin **40** und Geranylaceton **60** (siehe Tabelle 2), zeigen, daß der Abbau schon für ζ-Carotin nachgewiesen ist.

Die farbigen Kohlenwasserstoffe Neurosporin **4** und Lycopin **5** treten in Rosenblüten meist nur in winziger Menge auf. Dies weist nicht nur auf eine Lücke in der möglichen Farbausstattung von Rosen hin, sondern auch auf den schnellen Verbrauch von **4** und **5** für die nachfolgende Stufe: die Cyclasen sind demnach in nichtweißen Rosen aktiv, offenbar viel aktiver als in Hagebutten vieler Rosenspezies, wo Lycopin **5** der Hauptfarbstoff sein kann (siehe Abschnitt 11).

7.2. Biogenesestufe 3

Für die Cyclasen ist Lycopin **5** ein nachgewiesenes Substrat, eventuell wird auch Neurosporin **4** verwendet[39]. Hier gabelt sich der Weg zu den Produkten: entweder entstehen Carotinoide mit der *β*- oder solche mit der ε-Endgruppe, deutlich zu erkennen an **6** bzw. **8**. Zur Deutung dieses Phänomens machen wir die unterschiedliche Konfiguration an C(5) verantwortlich. (5*E*)-Lycopin führt demnach zu **6**, (5*Z*)-**5** aber zu **8**[41]. Verschiedene Einbauexperimente an anderen Organismen haben gezeigt[42], daß die endständigen Methylgruppen in **5** ihre Identität während des protonenkatalysierten Ringschlusses behalten, folglich muß dieser über eine einheitliche Faltung verlaufen. Gleiches gilt für **8**, jedoch mit unterschiedlicher Faltung von (5*Z*)-**5**. Mit diesem Ringschluß entsteht ein Chiralitätszentrum an C(6), das bisher in allen höheren Pflanzen einheitlich (*R*)-Chiralität[43] aufweist.

7.3. Biogenesestufe 4

In Rosen tritt die Hydroxylierung wie in allen höheren Pflanzen nur an den cyclischen Endgruppen auf, und zwar an C(3) oder (C3'). An *β*-Endgruppen ist ausschließlich (3*R*)-Chiralität beobachtet worden, an ε-Ringen die umgekehrte, die jedoch aufgrund der Sequenzregel ebenfalls als (3*R*)-Chiralität bezeichnet wird. Bisher einzige Ausnahme ist 3'-Epilutein **15**[13], das stets zusammen mit Lutein **14** vorkommt. **15** entsteht in einer Redoxreaktion, die eine Oxoverbindung als Zwischenprodukt bildet[27b]. Es gibt bislang keine Hinweise auf Hydroxylierungen an Carotinoiden späterer Biogenesestufen. Das hydroxylierte Rubixanthin **10** kommt bevorzugt in Hagebutten vor.

7.4. Biogenesestufe 5

Nur die 5,6-Epoxide Antheraxanthin **16** und Violaxanthin **19** kommen in Rosen in relativ großen Mengen vor, die übri-

gen 5,6-Epoxide **25**, **28** und **37** sind Folgeprodukte. Die Epoxidierung tritt demnach bevorzugt an hydroxylierten *β*-Endgruppen ein. Es ist uns nicht gelungen, Epoxide von Kohlenwasserstoffen wie *β*,*β*-Carotin eindeutig nachzuweisen[44]. Der Epoxidsauerstoff stammt von O_2 und wird vermutlich über den sogenannten Violaxanthincyclus [Gl. (a)][45] eingeführt. Da einzelne gelbe Rosen Gesamt-

$$\text{Zeaxanthin } \mathbf{13} \underset{h\nu}{\overset{\text{dunkel}}{\rightleftharpoons}} \text{Antheraxanthin } \mathbf{16} \underset{h\nu}{\overset{\text{dunkel}}{\rightleftharpoons}} \text{Violaxanthin } \mathbf{19} \qquad \text{(a)}$$

epoxidgehalte bis > 80% aufweisen, scheint bei diesen der Violaxanthincyclus gestört zu sein. Die 5,6-Epoxide haben immer (5*R*, 6*S*)-Chiralität. Demnach erfolgt der Einbau des Sauerstoffatoms von der der Hydroxygruppe entgegengesetzten Seite.

Während die Hydroxylierung an C(3) an der Lage der Lichtabsorption des Polyensystems nichts ändert, verschiebt die Epoxidierung sie deutlich nach kürzeren Wellenlängen, d. h. vom orangen in den gelben Teil des sichtbaren Bereichs. Zugleich bedeutet die Epoxidierung auch eine Labilisierung der Moleküle, vor allem gegenüber Säuren.

7.5. Biogenesestufe 6

Eine wichtige Epoxidumlagerung ist der säurekatalysierte Übergang der 5,6- in die 5,8-Epoxide (Schema 3). Dieser kann sich schon in der intakten Pflanze, z. B. beim Altern der Chromoplasten, vollziehen, natürlich erst recht bei unvorsichtiger Aufarbeitung im Laboratorium (vgl. Abschnitt 2.2). Bei der Umlagerung bleibt die Konfiguration an C(5) erhalten, Ausnahmen sind Verbindungen wie **47**, bei denen Hydrolyse mit Inversion an C(6) eintritt[32b, 46]. Außerdem bildet sich ein neues Chiralitätszentrum an C(8), so daß bei jeder säurekatalysierten, nicht enzymatischen Epoxidumlagerung ein Diastereoisomeren-Gemisch entsteht. In den furanoiden Epoxiden **51** und **52** ist C(8) besonders leicht oxidierbar. Durch Peroxidierung und Umlagerung bilden sich Lactone vom Typus **53**. Sie sind wichtige Aromakomponenten z. B. von Schwarztee.

Die Umlagerung der 5,6- in die 5,8-Epoxide führt zu einer Verkürzung des chromophoren Systems. Der erste Schritt von **19** nach **20** oder **21** verschiebt die Absorption um 20 nm, der zweite zu den Auroxanthinen **22**–**24** nochmals um 25 nm nach kürzeren Wellenlängen. Damit entsteht ein reines, etwas grünstichiges Gelb von hoher Sättigung. Für

Schema 3. R = H, OH, OAc.

rein gelbe Blütenfarben ohne jeden Rotstich ist die Epoxidumlagerung von großer Wichtigkeit.

In neuerer Zeit ist auch die Hydrolyse von Carotinoid-5,6-epoxiden in Blüten und Früchten entdeckt worden. Die entstandenen 5,6-Diole sind Verbindungen von hoher Polarität – wohl mit ein Grund, weshalb sie so spät entdeckt wurden. Latoxanthin **28** und Latochrom **29** wurden 1983[13b, 13d], Karpoxanthin **31** 1985[13b, 21, 47a] (weitere[47b, 47c]) nachgewiesen. Die 5,6-Diole sind vermutlich Substrate für andere katabole Reaktionen.

Sehr eigentümlich und mechanistisch ungeklärt ist der Übergang von Violaxanthin **19** in die Allene **25**–**27**. Alle Vorstellungen müssen der bisher uniformen (*S*)-axialen Chiralität der Allenbindung Rechnung tragen.

7.6. Katabolismus der Carotinoide in Rosen

Neben Citrusfrüchten[48] sind nach unseren Befunden auch Rosenblüten eine relativ reichhaltige Quelle für abgebaute Carotinoide. Insgesamt haben wir unter Berücksichtigung der Stereoisomere 15 Apocarotinoide isoliert und ihre Strukturen geklärt; u. a. auch *β*-Citraurin **32**, eine Spurenkomponente aus Blüten verschiedener Rosen. Relativ große Mengen konnten wir aus der chinesischen Strauchrose *R. hugonis*, den Buschrosen 'Piccadilly' (*McGredy*, 1960) und 'Alexander' (*Harkness*, 1972) isolieren[12]. Die neu isolierten 10'-Apolycopinderivate **33** und **34** haben wir zuerst in der berühmten alten Kletterrose 'Maréchal Niel' gefunden, deren große und wohlriechende Blüten durch einen hohen Gehalt an **33** primelgelb gefärbt sind, sofern sie im Glashaus zum Blühen gebracht wurden. Im Freien, d. h. im direkten Sonnenlicht, sind die Blüten gelb mit Grünstich, was auf einen Ersatz von **33** durch **34** zurückzuführen ist[13f]. Beide Verbindungen kommen in alten Noisette-Hybriden und Teerosen wie 'Safrano' (*Beauregard*, 1839) besonders reichlich vor, aber auch moderne Rosen wie 'Alexander' und 'Elina' (= 'Peaudouce', *Dickson*, 1985) enthalten beträchtliche Mengen.

10'-Apo-*β*-carotin-10'-ol **35** und 10'-Apo-zeaxanthin-10'-ol **36** haben wir in mehreren alten und neuen Gartenrosen entdeckt[13e, 13g, 12]. **35** war wie **33** und **34** eine bislang unbekannte Verbindung, **36** hingegen war unter dem Namen Galloxanthin schon früher aus der Retina von Vögeln isoliert worden[49]. Offensichtlich verfügen Vögel wie Rosen über ähnliche Carotinoid-spaltende Enzyme.

Die Epoxide Sinensiaxanthin **37** und Sinensiachrom **38** und **39** sind weitverbreitet in Früchten und bewirken z. B. in Apfelsorten wie ‚Golden Delicious' die gelbliche Farbe des Fruchtfleisches. Ihre Strukturen, die Trennung der vielfältigen Stereoisomere und ihre Synthesen sind allerdings erst im Zusammenhang mit den Untersuchungen an Rosen bestimmt bzw. ausgeführt worden[13g, 38]. Die Sinensiaxanthine und Sinensiachrome sind in vielen weißen, gelben oder orangeroten Rosen zu finden, meist zusammen mit den stereoisomeren Violaxanthinen, Luteoxanthinen und Auroxanthinen, als deren Spaltstücke sie aufgefaßt werden müssen.

Bemerkenswert ist die farblose, hochfluoreszierende C_{14}-Verbindung Rosafluin **40**, die bereits in Abschnitt 3 kurz erwähnt wurde. Rosafluin kommt als Ester vor und hat als solcher äußerst ähnliche Eigenschaften wie Phytofluin **2**. Rosafluin ist, besonders als freier Alkohol, sehr instabil. Wir

konnten es aber in zahlreichen alten und neuen Rosen nachweisen, in relativ hohen Mengen in 'Piccadilly', 'Alexander' und 'Penelope' (*Pemberton*, 1924).

Die aufgefundenen Apocarotinole sind, mit Ausnahme von **34** und **40**, C_{27}-Alkohole. Sie sind sicher Carotinoid-Kataboliten und entstehen durch eine Spaltung an C(9) und/oder C(9'). In Analogie zur Car-(15,15')-Dioxygenase, die β,β-Carotin **7** zur C_{20}-Verbindung Retinal spaltet, die nach Reduktion zum Alkohol (Retinol, Vitamin A_1) gespeichert wird, sind Apocarotinoide aus Rosen keine Aldehyde, sondern Alkohole. Vermutlich kommen Aldehyde auch vor, konnten jedoch wegen ihrer geringen Menge bisher nicht identifiziert werden[12].

Die Analyse der Produkte ergibt, daß die postulierte Car-(9,10: 9',10')-Dioxygenase auf Endgruppen nicht spezifisch ist. Sie spaltet dezentral (excentric) nach dem Schema in Gleichung (b).

$$C_{40} \longrightarrow C_{13} + C_{27} \longrightarrow C_{13} + C_{14} \qquad \text{(b)}$$

Aus dem verbreiteten Vorkommen von Rosafluin **40** kann auch geschlossen werden, daß C_{27}-Verbindungen nochmals an C(9) gespalten werden. Mit der Identifizierung der in Gleichung (b) postulierten C_{13}-Verbindungen ist vor kurzem begonnen worden[50] (Tabelle 2). Sie zeigt in überzeugender Weise die andere Seite des diskutierten Carotinoid-Katabolismus. Wichtig ist auch der Nachweis von acyclischen C_{13}-Ketonen und -Alkoholen. Würden letztere in Form von Glycosiden gespeichert, so entzögen sie sich dem gaschromatographischen Nachweis[51].

Zusammenfassend ergibt sich, daß die Spaltung schon am ζ-Carotin **3** beginnt und alle bisher in Rosen nachgewiesenen Endgruppen von Abbildung 1 einbezieht[52] (Tabelle 3).

Mit den Ergebnissen aus Tabelle 2 und 3 rundet sich das Bild unserer Farbstoffanalysen an Carotinoid-haltigen Rosen. Primär dienen Carotinoide im Schauapparat der Pflanze zur Kommunikation mit potentiellen Befruchtern. Sie werden darüber hinaus zu Riechstoffen und anderen Verbindungen mit vielfältigen physiologischen Eigenschaften, deren eigentliche Bedeutung für uns noch im Verborgenen liegt, abgebaut. Erinnert man sich an die fundamentale Rolle der Carotinoide in der Photosynthese, so zeigt sich, daß diese Verbindungen die vielseitigste aller Naturstoffgruppen bilden.

Tabelle 3. Produkte der Car-(9,10: 9',10')-Dioxygenasereaktionen.

Substrat	C_{13} gefunden	C_{27} gefunden	C_{14} möglich
ζ-Carotin **3**	**60/61**	?	+
Neurosporin **4**	?	?	+
Lycopin **5**	?	**33/34**	+
β,β-Carotin **7**	**55 59**	**35**	+
ε,ψ-Carotin **8**	**54**	?	+
β,ε-Carotin **9**	**54**	**35**	+
Zeaxanthin **13**	?	**36**	+
Violaxanthin **19**	?	**37**	+
Auroxanthin **22–24**	?	**38/39**	+
Neoxanthin **25**	?	vermutet	+

7.7. Carotinoide und die Genealogie der Gartenrosen

Alte europäische Gartenrosen (vor 1830 gezüchtet) blühen nur weiß oder rot (in vielen Nuancen). Ausnahmen sind wenige botanische Rosen, die schon vor Jahrhunderten nach Europa eingeführt wurden, z.B. die *R. hemisphaerica* mit gefüllten, schwefelgelben Blüten, die *R. foetida* (auch *R. lutea* nach jüngeren Autoren, die sogenannte Fuchsrose) mit einfachen, leuchtend gelben Blüten und die *R. foetida bicolor* (Kapuzinerrose) mit ebenfalls einfachen, diesmal jedoch zweifarbigen Blüten, die außen gelb und innen rot sind. Sie stammen alle aus Mittelasien und sind möglicherweise von ursprünglichen Spezies abweichende Kulturformen. Die *R. hemisphaerica* ist auf alten Blumenstilleben oft abgebildet. Merkwürdigerweise ist von diesen Rosen keine Hybride mit alten europäischen Gartenrosen bekannt, obwohl sie seit Jahrhunderten in Gärten gehalten werden. Ähnliches gilt für gelblich blühende Varietäten der *R. pimpinellifolia*. Erst nach 1800, als mehrere Kulturformen von chinesischen Rosen, darunter die gelbe 'Park's Yellow Tea-scented China'[53] in Europa eingeführt wurden, trat durch Kreuzungen eine allmähliche Erweiterung der Farbskala ein (Abb. 4). Für Gelb war die 'Park's Yellow' von bestimmendem Einfluß. Leider ist sie ausgestorben[54] und somit für eine Analyse nicht mehr zugänglich. Bei Durchsicht der alten Rosenlisten erkennt man, daß gelbe Blüten häufiger bei Noisette-Rosen vorkamen als bei Teerosen. Diese waren meistens rosa auf gelbem Grund oder umgekehrt. Noisette-Rosen sind durch Einkreuzen der *R. moschata* entstanden, deren Einfluß auf die Blütenfarbe noch unbekannt ist. Berühmte gelbe Rosen

Tabelle 2. Identifizierte C_{13}-Verbindungen im Head-Space von Rosenblüten [a].

Rosensorten	**54**	**55**	**56**	**57**	**58**	**59**	**60**	**61**
'Sombreuil' (*Robert*, 1850) crèmeweiß	0.1–0.3	0.2 0.3	0.2–1.0	0.4–1.0	1.0 3.0	1.0–2.0	0.02 0.05	-
'Maréchal Niel' (*Pradel*, 1864) goldgelb-hellgelb	0.1–0.3	0.3 0.5	1.5–3.0	0.5 1.0	2.0–4.0	0.5–1.5	0.2 0.4	0.02 0.05
'Sutter's Gold' (*Swim*, 1950) gold-orange [b]	sp.	sp.	0.3 0.6	0.05–0.1	0.1 0.2	-	0.05–0.1	?
'King's Ransom' (*Morey*, 1961) goldgelb	0.1 0.2	-	1.5–2.5	0.1–0.3	0.05 0.1	-	0.7–1.2	?
'Rose Dot' (*Dot*, 1962) rot/weiß [b]	-	-	0.1 0.4	0.1–0.4	0.3–0.7	0.1–0.4	0.02–0.05	?
'Duftwolke' (*Tantau*, 1963) korallenrot [b]	-	-	0.2–0.4	0.3–0.5	0.3–0.5	-	0.02–0.05	?

[a] %-Werte des Anteils am Blüten-Head-Space. Zu beachten ist die oft ausgeprägte Tageszeit-Abhängigkeit. [b] Enthalten in Petalen Carotinoide und Anthocyanine.







Abb. 4. Alte gelbe Gartenrosen mit Carotinoid-Biogenesestufen 1–3 und ausgeprägten Abbaureaktionen. Links: 'Park's Yellow' (1:3.5; ausgestorben; Foto aus P. J. Redouté: *Les Roses*, 3. Auflage 1828; aus dem Exemplar des *Jardin botanique de la Ville de Genève*; Elterrose der alten gelben Gartenrosen). Mitte: 'Maréchal Niel' (1:2.5; Kletterrose, *Pradel*, 1864; berühmteste der alten gelben Gartenrosen). Rechts: 'William Allen Richardson' (1:2.2; Kletterrose, *Vve. Ducher*, 1878; Carotinoide im Zentrum konzentriert; werden wegen Abbau fast weiß).

waren 'Elise Sauvage' (*Millez*, 1818, Teerose, blaßgelb, Mitte orange[55]), 'Jaune Desprez' (*Desprez*, 1830, Noisette, gelb mit rosa), 'Solfaterre' (*Boyau*, 1843, Noisette, schwefelgelb) und die in Tabelle 4 aufgeführten Sorten.

Man erkennt, daß die Züchter ein stets reineres und gesättigteres Gelb anstrebten. Diese Entwicklung kulminierte in 'Maréchal Niel'. Trotzdem war das Gelb der meisten dieser Rosen instabil; es blaßte während des Verblühens meist stark aus. Ausnahme war nur die einmal blühende *R. x harisonii* (*x* kennzeichnet Hybriden). Viel rascher als die gelben Rosensorten entwickelten sich die roten der damals neuen Klassen der Portland-, Bourbon-, Remontant-Rosen. Unter den ca. 4000 Sorten der Remontant-Rosen war keine einzige gelbblühende! Auch die ab ca. 1850 sich langsam entwickelnden Teehybriden – heute noch eine der wichtigsten Rosenklassen – wiesen vor 1900 nur wenige gute gelbe Sorten auf. Die Entstehung von Sorten mit intensivem, hochgesättigtem Gelb begann erst um 1900 mit der Züchtung von 'Soleil d'Or' (*Pernet-Ducher*, Lyon), einer Hybride mit *R. foetida persiana* (Abb. 5) und einer roten Remontante als Eltern. Vorläufer wie 'Gottfried Keller' (*H. Müller*, 1894) (Abb. 6) blieben praktisch ohne Wirkung auf die Entwicklung von modernen Sorten.

Tabelle 4. Rosenanalysen an ausgewählten Beispielen von alten und neuen Rosen.

Rosensorte	Einführung	Farbe [a]	N [b]	Gehalt [c]	Anteil [%] KW [d]	OH [e]	Epx. [f]	AC [g]	HC [h]
R. foetida [i]	ca. 1540	hochgesättigtes Gelb	36	151	2.2	9.9	86.6	Spur	**19** (58.3%), **20/21** (15.4%)
R. x harisonii (*Harison*)	ca. 1830	gelb	35	100	5.6	16.1	72	3.4	**20/21** (31%)
'Safrano' (*Beauregard*) [k]	1839	gelb bis rötlich (Cy, Chrys)	20	10-15	55.2	5.4	4.1	19.9	acycl. KW (34%), **7** (21%)
R. odorata x pseudindica	ca. 1845	gelb/rosa (Cy, Chrys, Pä)	33	56	74	17.1	8.5	ca. 1	**7** (72%)
'Gloire de Dijon' [k] (*Jacotot*)	1853	gelb, rosa überdeckt (Cy, Chrys)	17	50	73.6	3.6	0	20.7	acycl. KW (65%), **33/34** (20.7%)
'Maréchal Niel'	1864	primelgelb (Cy, Chrys)	14	24	70.5	0.5	0	21.5	acycl. KW (70.5%), **33** (21%)
'William Allen Richardson' (*Vve. Ducher*)	1878	ledergelb bis orange	30	38	58	10	27	4.1	**7** (53%)
'Alister Stella Gray' (*Gray*)	1894	safrangelb bis orange	26	32	79.7	9.1	9.4	1.8	**7** (72%)
'Gottfried Keller' (*H. Müller*)	1894	gelb, rosa überdeckt (Cy, Chrys, Pä, Pel)	42	50	7	36.2	55.8	0.5	**13** (25.5%), **20/21** (18.3%)
'Soleil d'Or' (*Pernet-Ducher*)	1900	gelb und rot (Cy, Chrys)	41	130	20.4	10.1	63	5	**19** (23.7%), **20/21** (14.8%)
'Star of Persia' (*Pemberton*)	1919	goldgelb bis ocker	31	70	3.0	9.1	83.3	2.6	**19** (40%), **20/21** (22.9%)
'Lawrence Johnston'	1923	gelb	35	123	13.6	9	74	3.4	**22/23/24** (23%), **20/21** (16%)
'Mme. A. Meilland' (*Meilland*)	1945	hellgelb mit rosa (Cy)	46	3	21.3	27.5	47.4	2	**19** (21.3%), **7** (19%), **13** (15%)
'Sutter's Gold' (*Swim*)	1950	goldgelb mit orange (Cy, Chrys)	34	19	25.5	16.7	56.7	Spur	**22/23/24** (25%), **20/21** (15.5)
'Allgold' [l] (*Le Grice*)	1958	gelb (Cy, Chrys)	37	125	15.3	7	76	0.5	**22/23/24** (17%), **20/21** (24%)
'Whisky Mac' (*Tantau*)	1967	variables Broncegelb (Cy, Chrys, Pel)	45	53	30.5	25	35.2	10.3	**11** (13%), **7** (11%)
'Gold Bunny' (*Meilland*)	1978	zitronengelb	33	115	8	12	76.1	2.3	**22/23/24** (25%), **20/21** (22%)
'Elina' (Peaudouce) (*Dickson*)	1985	blaßgelb bis elfenbein	30	23	8	14.4	70.2	6.8	**22/23/24** (52.8%)

[a] In Klammern die wichtigsten Anthocyanine; Cy = Cyanidin-3,5-diglucosid, Chrys = Cyanidin-5-glucosid, Pä = Päonidin-3,5-diglucosid, Pel = Pelargonidin-3,5-diglucosid. [b] N = Anzahl identifizierter Carotinoide; (*Z*/*E*)-Isomere gesondert gezählt. Von jeder der aufgeführten Rosen wurde eine quantitative Analyse durchgeführt. [c] Carotinoid-Gehalt in mg/100 g Trockengewicht. [d] KW = Kohlenwasserstoffe, bezogen auf Carotinoide = 100%. [e] Mono- und dihydroxylierte Carotinoide. [f] C_{40}-Epoxide. [g] AC = Apocarotinoide. [h] (*Z*/*E*)-isomere Carotinoide eines Typus zusammengezählt. HC = Hauptcarotinoide. [i] Praktisch identische Resultate zeigen *R. foetida persiana*, *R. ecae*. [k] Resultate mit geringerer Genauigkeit. [l] Unsere Resultate sind von denen in [9b] völlig verschieden.





Abb. 5. Die für die Züchtung moderner gelber Rosen wichtigsten Vertreter der *Foetida*-Wildrosen. Links: *R. foetida bicolor* (1:2.2), in Europa seit dem Mittelalter bekannt. Mitte: *R. foetida* (1:3), stammt aus Mittelasien, erstmals beschrieben von *Conrad Gessner* 1561 und *Matthias Lobelius* 1581. Rechts: *R. foetida persiana* (1:3), eingeführt aus Mittelasien 1837. Für alle sind der hohe Carotinoidgehalt mit Schwerpunkt in der Biogenesestufe 6 und der schwache Katabolismus und damit eine hohe Stabilität der Carotinoide am Licht charakteristisch. Das Hauptanthocyanin in der *R. foetida* ist Päonin.

Wir haben 40 alte und neuere Sorten von gelben Gartenrosen und einige wichtige Spezies analysiert[12]. In Tabelle 4 sind Ergebnisse dieser Untersuchung zusammengestellt; Resultierendes für neue Zuchtziele siehe Abschnitt 13. Die Daten erlauben, folgende Schlüsse zu ziehen: 1) Alte gelbe Gartenrosen, die chinesische Kulturrosen (vor allem 'Park's Yellow' und *R. moschata*) im Stammbaum haben, zeigen bei den Carotinoiden eine unvollständige Biogenese-Sequenz. Dies führt zur Anhäufung von Kohlenwasserstoffen der Stufe 2, jedoch meist ohne Neurosporin **4** und Lycopin **5**. Das bedeutet, daß die Desaturasen in der Regel stark gehemmt sind. Katabole Reaktionen sind ausgeprägt. 2) Eine Ausnahme ist die *R. odorata x pseudindica* mit der Fähigkeit zur Cyclisierung (Stufe 3). Sie wurde aber leider nicht zur Züchtung verwendet. 3) Gartenrosen mit reinem, stabilem und stark gesättigtem Gelb sind erst durch Einkreuzen mit Rosen der *Foetida*-Gruppe, vor allem der *R. foetida persiana*, entstanden (Abb. 5). Sie besitzen eine vollständige Biogenese-






Abb. 6. Erste bewußte Kreuzungsprodukte von europäischen Gartenrosen mit der *Foetida*-Gruppe. Links oben: 'Soleil d'Or' (1:6.5; *Pernet-Ducher*, 1900). Kleinstrauch, Vorfahr der meisten neueren gelben und orangen Gartenrosen. Rechts: 'Friesia' (= Korresia, Sunsprite; 1:4.5; *Kordes*, 1977) als Beispiel einer modernen, nicht ausblassenden Buschrose. Links unten: 'Lady Penzance'(1:2.5; Strauch, *Penzance*, 1894). Mitte: 'Gottfried Keller' (Beetrose, *H. Müller*, Weingarten/Pfalz, 1894). 'Lady Penzance' und 'Gottfried Keller' blieben praktisch ohne Einfluß auf die Entwicklung der modernen gelben Gartenrosen. Ihr Gehalt an Carotinoiden und Anthocyaninen ist gut ersichtlich. Alle vier Rosen enthalten Carotinoide aus weit fortgeschrittenen Biogenesestufen. Der zusätzliche Gehalt an Anthocyaninen ist mit Ausnahme von 'Friesia' offenkundig.

Sequenz der Carotinoide, wobei die Stufe 5 ausgeprägt ist. Abbaureaktionen sind minimal. 4) Die Analyse der Carotinoide zeigt, daß *R. x harisonii* aus *R. pimpinellifolia* und *R. foetida* entstanden ist. 5) Moderne hellgelbe Rosensorten wie 'Mme. A. Meilland' (*Meilland*, 1945) oder 'Elina' vereinigen eine vollständige Carotinoid-Biogenese mit starker Car-(9,10:9',10')-Dioxygenase-Aktivität.

8. Anthocyanine in Rosen

8.1. Allgemeines

Für Rosenblütenfarben sind Anthocyanine bedeutsamer als Carotinoide, denn ihre Lichtabsorption umfaßt einen größeren Teil des spektralen Bereichs. Im Kurzwelligen berührt sich das Orange fast mit demjenigen von Carotinoiden, im Langwelligen reicht die Farbe bis zum hellen Lila. Die Eigenschaften der Anthocyanine könnten von denen der Carotinoide kaum verschiedener sein: sie sind hydrophil und meist im Zellsaft gelöst. Analytische Untersuchungen an Anthocyaninen aus Rosen begannen bereits 1915 mit der klassischen Arbeit von *Willstätter* und *Nolan* über die Isolierung von Cyanin **66** aus getrockneten „flores rosae gallicae rubrae"[56]. 1934 wurde zum erstenmal Pelargonin **62** aus der neuen, scharlachroten Sorte 'Gloria Mundi' (*de Ruiter*, 1929) isoliert[57]; danach folgten 1961 Päonin **71** aus *R. rugosa* und ihren Hybriden[58] sowie die 3-Glucoside **63** und **68**[9a]. Über systematische analytische Untersuchungen an Hunderten von Hybriden und Spezies siehe[9a, 59]. Eigene HPLC-Untersuchungen an etwa 160 Sorten und botanischen Rosen haben zur Identifizierung von fünf bis sechs weiteren Anthocyaninen bzw. Anthocyanidinen geführt[60]. Die Strukturen der bis heute identifizierten Anthocyanine in Rosenpetalen sind in Abbildung 7 zusammengefaßt.

Daraus folgt, daß nur Glucose zur Glycosidierung benutzt wird und daß die 3,5-Diglucoside die dominierenden Farbträger sind. Alle anderen sind Nebenkomponenten; nur in rosa Blüten treten sie gelegentlich farbbestimmend auf. Ob in bisher nicht identifizierten Spurenbestandteilen noch andere Glycoside auftreten, müssen weitere Untersuchungen klären. Sie könnten für die Züchtung wichtig sein. Sehr wichtig ist das Fehlen von Delphinidinderivaten (z. B. von **75**), da ohne sie die Hoffnung auf eine blaue Rose schwindet.

Zwischen der Helligkeit und Sättigung einer Petalenfärbung und ihrem Gehalt an Anthocyaninen besteht qualitativ ein Zusammenhang (Tabelle 5 und siehe auch ältere Bestimmungen in[61]). Farblose Vorstufen von Anthocyaninen, wie Chalcone **79** oder Hydrate **78** (siehe Schema 5), die durch Säurebehandlung Anthocyanine rückbilden, sind nicht in merkbaren Mengen vorhanden, denn es erfolgte bei der Extraktion keine visuell beobachtbare Vertiefung der Farbe. Auf die offensichtliche Nichtübereinstimmung von Blütenfarbe und Lichtabsorption der zugrundeliegenden Flavylium-Ionen (siehe Abb. 12) wird in Abschnitt 8.5 eingegangen.

Tabelle 5. Spektrophotometrische Anthocyaninbestimmungen.

Rosensorte	Blütenfarbe	Anthocyanine	Gehalt [a]
'Mister Lincoln' (*Swim & Weeks*, 1964)	dunkelrot	**66** (wenig **67**, **68**)	0.6
'Papa Meilland' (*Meilland*, 1963)	dunkelrot	**66**	0.3
R. rugosa rubra	violettrosa	**71** (wenig **72**, **73**)	0.25
'Veilchenblau' (*Schmidt*, 1909)	lila mit weiß	**66**	0.1
'Better Times' (*Hill*, 1934)	kirschrot	**66** (+ ?)	1.3 1.8 [b]
'Maria Callas' (*Meilland*, 1965)	dunkelrosa	**66** (wenig **67**)	0.1
'Queen Elizabeth' (*Lammerts*, 1954)	hellrosa	**66** (wenig **72**)	0.03

[a] % im Frischgewicht, berechnet mit ε = 37000 für **66** und 25000 für **71** in 1% Trifluoressigsäure in MeOH/H_2O = 1:1. [b] Gehalt in Epidermiszellen [61].

8.2. Pelargonin in Rosen

In farbbestimmender Konzentration ist Pelargonin **62** (siehe Abb. 8) bei Rosen erst 1929 aufgetreten. In anderen Gartenpflanzen wie Pelargonien und Geranien war es längst bekannt. Die Analysen zeigen aber, daß Pelargonin fast nie allein gebildet wird; in fast allen scharlachroten Rosen

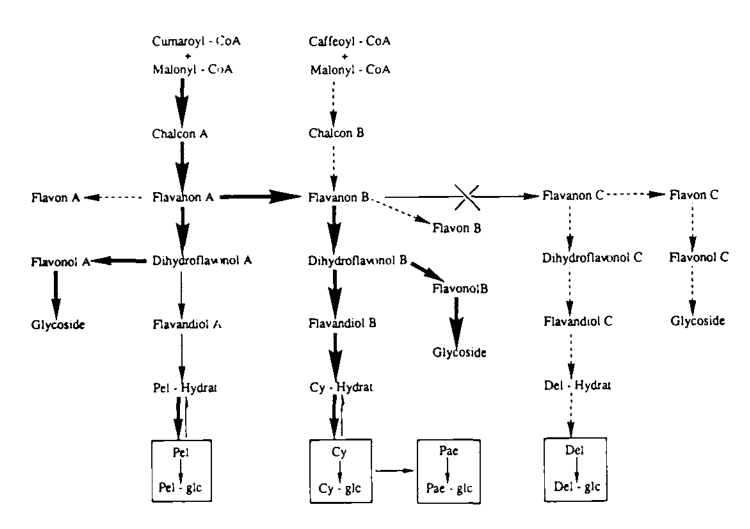
	λ_{max} [nm]
62: $R^1 = R^2$ = β-D-Glucose, Pelargonin	497
63: R^1 = H, R^2 = β-D-Glucose, Callistephin	501
64: R^1 = β-D-Glucose, R^2 = H	507
65: $R^1 = R^2$ = H, Pelargonidin	511
66: R^1 = H, $R^2 = R^3$ = β-D-Glucose, Cyanin	513
67: $R^1 = R^3$ = β-D-Glucose, R^2 = H	
68: $R^1 = R^2$ = H, R^3 = β-D-Glucose, Chrysanthemin	517
69: $R^1 = R^3$ = H, R^2 = β-D-Glucose	519
70: $R^1 = R^2 = R^3$ = H, Cyanidin	525
71: $R^1 = R^2$ = β-D-Glucose, Päonin	515
72: R^1 = H, R^2 = β-D-Glucose, Oxycoccicyanin	517
73: R^1 = β-D-Glucose, R^2 = H	521
74: $R^1 = R^2$ = H, Päonidin	527
75: $R^1 = R^2$ = β-D-Glucose, $R^3 = R^4 = CH_3$, Malvin Bisher kein positiver Nachweis in Rosenpetalen	

Abb. 7. Identifizierte Anthocyanine aus Rosenblüten. Gezeichnet sind die bei tiefen pH-Werten stabilen Flavylium-Ionen.



Abb. 8. 'Gloria Mundi' (1:2.5; *de Ruiter*, 1929): erste Gartenrose mit Pelargonin-dominierter Blütenfarbe.

kommt es gemeinsam mit Cyanin **66** vor. Die 'Gloria Mundi' ist eine der wenigen Rosen, die nahezu ausschließlich reines Pelargonin enthält (Abb. 8). Das unvermittelte Auftreten



Schema 4. Biogenese der Flavonoide, modifiziert nach [63]. ⟶ Hauptwege in Rosen, → Nebenwege, ⇢ bisher kein Nachweis in Rosen. Abkürzungen beziehen sich auf Abbildung 7: Pel = Verbindungen des Typs **62**–**65**, Cy = **66**–**70**, Pae = **71**–**74**, Del = **75**, glc = D-Glucose.

Abb. 9. Erklärender Schlüssel zu Schema 4.

von **62** in Rosen ist seither von vielen Autoren (vgl.[62]) auf eine Mutation zurückgeführt worden. Nun zeigen aber Analysen[9a, f, 60], daß auch sehr alte Sorten deutliche Mengen an **62** enthalten, beispielsweise *R. centifolia muscosa* (Moosrose, entstanden vor 1750), 'Königin von Dänemark' (*Booth*, 1816; Albahybride?), 'Général Jaqueminot' (*Roussel*, 1853; Remontant), 'Crimson Rambler' (Japan, vor 1890, Multiflorahybride) und 'Soleil d'Or'. Zudem fanden wir entgegen der Meinung von[9a, d] Pelargonin auch in botanischen Rosen, z. B. in *R. pendulina, R. willmottiae, R. rugosa, R. pomifera, R. gallica versicolor*, also in Spezies, die aus ganz verschiedenen Gegenden der Welt stammen und auch verschiedenen botanischen Sektionen angehören. Eine Deutung ergibt sich aus dem allgemeinen Biogeneseschema für Flavonoide, modifiziert nach[63] (Schema 4, Abb. 9). Es zeigt, daß zwischen Pelargonidin, Cyanidin und Delphinidin kein unmittelbarer Zusammenhang besteht; vielmehr sind sie selbständige Abzweigungen von einem Strang von Vorprodukten. Pelargonidin entsteht nur, wenn die Reduktion von Dihydroflavonol A zu Flavandiol A nicht, aber die Hydroxylierung von Flavanon A zu Flavanon B gehemmt ist. Wie die Bildung von Flavonol A mit Pelargonidin korreliert ist, weiß man noch nicht.

Neben Pelargonin findet man auch immer etwas des 3-Glucosides Callistephin **63** (siehe Abb. 7). Sehr selten ist das 5-Glucosid **64**; es kommt z. B. in 'Super Star' (*Tantau*, 1960) vor. Wir nehmen an, daß Pelargonidin auch in anderen Züchtungslinien, bei denen kein Zusammenhang mit der Sorte 'Gloria Mundi' und Verwandten besteht, spontan entstanden ist, z. B. in 'Kordes Sondermeldung' (= 'Independence', *Kordes*, 1951).

8.3. Cyanin in Rosen

Cyanin **66** ist der wichtigste Farbstoff in roten Rosen. Oft wird er von kleineren Mengen Chrysanthemin **68** begleitet (siehe Abb. 7). Wir haben nur wenige Sorten gefunden, in denen das Verhältnis **68**:**66** > 1 ist, so in der alten Bourbonrose 'Souvenir de la Malmaison' (*Béluze*, 1843), in 'François Juranville' (*Barbier*, 1906) und 'Dorothy Perkins' (*Jackson & Perkins*, 1901). Wie 'Dorothy Perkins' mit ihren kirschroten Blüten zeigt, können hohe Chrysanthemin-Gehalte überraschende Rotnuancen liefern. Ziemlich oft haben wir das 5-Glucosid **69** gefunden, jedoch stets in geringer Menge, selten sind Cyanidin **70** und das 3,7-Diglucosid **67**. Das bekannte Paradoxon, daß Cyanin sowohl in roten als auch in violetten Blüten auftritt, wiederholt sich bei Rosen: Die lila Sorten 'Mainzer Fastnacht' (*Tantau*, 1964) und 'Veilchenblau' (Abb. 10) enthalten fast reines Cyanin (Erklärungsversuch siehe Abschnitt 8.5). Nicht ausgeschlossen, da noch nicht untersucht, ist eine direkte Synthese von Cyanidin **70** aus Caffeoyl-CoA in Rosen (siehe Schema 4).

8.4. Päonin in Rosen

Die bisherige Annahme, daß Päonin **71** für die *R. rugosa* und Rugosahybriden typisch sei, muß heute modifiziert werden. Neuere Untersuchungen[9a, 60, 64] zeigen eine weite Ver-

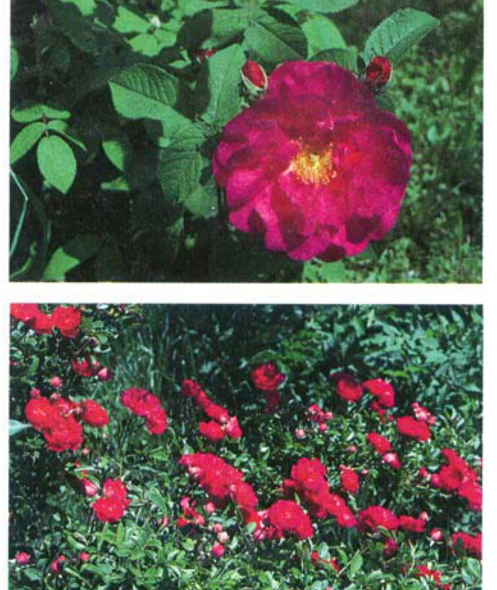






Abb. 10. Rosen mit fast reinem Cyanin in Petalen. Links oben die im Mittelalter bis ins ausgehende 19. Jahrhundert arzneilich intensiv genutzte Apothekerrose (1:3.5; *R. gallica officinalis*; Strauchrose). Mitte: 'Duchesse de Montebello' (Strauch, *Laffay*, 18??). Rechts: 'Veilchenblau' (Kletterrose, *Schmidt*, 1909). Links unten: 'Bonfire' (Kletterrose, *Turbat*, 1928). Die Blütenfarbe ist in erster Linie abhängig von der Menge an Cyanin sowie von der Copigmentierung und (vermutlich) von Feinheiten der Petalenstruktur.

breitung von **71** in den Sektionen *Cinnamomeae* mit *R. arkansana*, *R. acicularis*, *R. x dulcissima* (alle Nordamerika), *R. moyesii*, *R. multibracteata*, *R. sweginzowii macrocarpa* (alle China), *Caninae* mit *R. canina*, *R. glauca*, *R. pomifera* (alle Europa) und *Pimpinellifoliae* mit *R. foetida bicolor*(!). Auch die rätselhaft gebliebenen 'Crimson Rambler' und 'Königin von Dänemark' enthalten unerwartet viel Päonin, was ein neues Licht auf ihre unbekannt gebliebenen Kreuzungspartner liefert.

Reines Päonin kommt nicht einmal in der *R. rugosa rubra* vor, sondern es wird von ziemlich viel Cyanin begleitet. Die reichste Quelle von nahezu reinem Päonin findet sich in der alten Strauchrose 'Hansa' (*Schaum & van Tol*, 1905, Abb. 11). Ihre lilaroten Blüten zeigen, welche Farbenpracht mit viel und reinem Päonin zu erreichen ist. Selten haben wir die 3- oder 5-Glucoside **72** (Oxycoccicyanin) und **73** oder gar freies Päonidin **74** gefunden. Die Kapuzinerrose (*R. foetida bicolor*, siehe Abb. 5) enthält, wie schon erwähnt, überraschend viel Päonin[9a, 60]. Wenn ihre Nachkommen Anthocyanine enthalten – was nicht immer zutrifft – so findet sich darunter stets auch Päonin. Ein Beispiel ist 'Lady Penzance' (*Penzance*, 1894), eine Strauchrose mit kupferig roten Blüten mit gelber Mitte (siehe Abb. 6).





Abb. 11. Päonin-dominierte Blütenfarben. Links: 'Frau Dagmar Hartopp' (1:2.5; Kleinstrauch, *Hastrup*, ca. 1914). Rechts: 'Hansa' (1:3; Strauchrose, *Schaum & van Tol*, 1905).

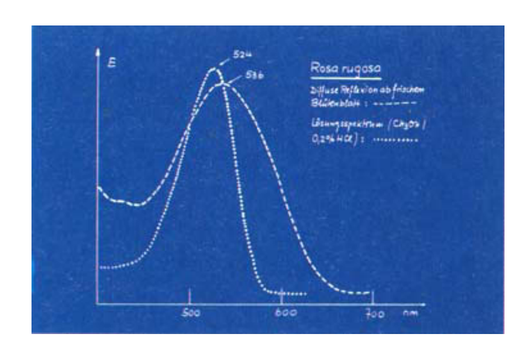


Abb. 12. Copigmentierungseffekt bei Päonin: Absorptionsspektren des Farbstoffes aus *Rosa rugosa* in Lösung (···, in CH_3OH/0.2% HCl) und bei diffuser Reflektion ab frischem Blütenblatt (- - -).

Zwischen Rugosa-Habitus und Päoningehalt der Blüten muß aber kein Zusammenhang bestehen; so zeigen die Analysen der Blüten von 'Conrad Ferdinand Meyer' (*H. Müller*, 1899), daß sie frei von Päonin sind. Wahrscheinlich ist Päonin ein Folgeprodukt von Cyanin[63]. Ob die Methylierung schon am Cyanidin oder erst an seinen Glucosiden eintritt, ist unbekannt. Möglich wäre auch ein direkter Weg mit aktivierter Ferulasäure (3-*O*-Methylcaffeoyl-CoA) als Starter.

8.5. Die Stabilisierung der Anthocyanin-Chromophore bei Rosen

8.5.1. Allgemeines

Der Saft der Anthocyanin-haltigen Epidermiszellen von 'Better Times' hat einen pH-Wert von 3.7–4.2, bestimmt durch spektrometrische Mikromessungen[61c]. Er steigt innerhalb von drei Tagen auf 4.4–4.5. Übertragen auf andere Rosen – was noch zu beweisen ist – bedeutet dies einen Übergang der farbigen Flavylium-Ionen in die farblosen Hydrate **78** oder gelben Chalcone **79** (Schema 5). Die violetten Chinonmethide **77a** und **77b** sind so elektrophil, daß sie in wäßriger Lösung in die Hydrate umgewandelt werden. Bei Senkung des pH-Wertes verschieben sich die Gleichgewichte zum Flavylium-Ion **76**[65].

76 rot

$-H^{\oplus}$ / $+H^{\oplus}$

77a 77b violett

$-H_2O$ / $+H_2O$

78 farblos 79 gelb

Schema 5. R = H, OH, OCH_3.

Für alle Anthocyanin-Ausfärbungen in biologischen Organen stellt sich die Frage nach ihrer Stabilisierung. Ihr sind, besonders in neuerer Zeit, sehr viele Untersuchungen gewidmet worden[66]. Daraus ergaben sich mehrere Deutungen, die für verschiedene Pflanzen selektiv oder in unterschiedlichem Maße zutreffen; dazu zählen die Komplexbildung zwischen Anthocyaninen und Flavonoiden mit Metall-Ionen[66a, 66b], die intramolekulare Stapelbildung[66a, 66b], die Assoziierung (Copigmentierung) mit dem eigenen Chalcon[67], die Stapelbildung durch Selbstassoziation[66c] und die Copigmentierung[66]. Welche dieser Möglichkeiten treffen für Rosenblüten zu?

Metallkomplexe mit Anthocyaninen und Flavonoiden als Liganden sind bisher bei Rosen nicht nachgewiesen. Sie kämen am ehesten für flieder- und lilafarbene Sorten in Frage. Untersuchungen an 'Veilchenblau' zeigen jedenfalls, daß die isolierbaren, intensiv blauvioletten Fraktionen sehr instabil sind und nicht den von *Goto* et al.[66] beschriebenen Typen entsprechen[60]. Die intramolekulare Stapelbildung tritt dann ein, wenn die Glycosylreste am Anthocyanidin (Disaccharide!) mit Zimtsäuren verestert sind. Das ermöglicht eine Bedeckung des Pyryliumringes und die Erhaltung des chromophoren Systems des Anthocyanins, da der Angriff der Nucleophile auf C(2) erschwert ist. In Rosen wurden weder Disaccharid-Glycoside noch Ester mit Säuren der Phenylpropanreihe gefunden, so daß diese Stabilisierung außer Betracht fällt. Eine Copigmentierung mit dem eigenen, mit dem Anthocyanin im Gleichgewicht stehenden Chalcon führte in vitro bei einem Verhältnis von 1:1 zur deutlichen Stabilisierung mit bathochromen und hyperchromen Effekten[67]. Dieser erst in jüngster Zeit vorgeschlagene Stabilisierungsmechanismus kann für Rosen nicht ausgeschlossen werden. Allerdings wäre eine starke Zunahme der Extinktion beim Ansäuern wegen Verschiebung der Gleichgewichte zum Flavylium-Ion (siehe Schema 5) zu erwarten, was aber noch nicht beobachtet werden konnte. Stapelbildung durch Selbstassoziation ist bei in-vitro-Versuchen durch Ungültigkeit der Lambert-Beer-Beziehung und durch starke Exciton-Kopplungen im Circulardichroismus erkannt worden. Dabei können auch $Al^{3\oplus}$-Salze beteiligt sein[68]. Dieses Phänomen kann bei Rosen mit hohem Anthocyanin-Gehalt eine Rolle spielen, Beweise fehlen aber.

8.5.2. Die Copigmentierung bei Rosen

Nach heutigem Wissen ist die Copigmentierung der wichtigste Vorgang zur Stabilisierung der Anthocyanin-Chromophore in Rosen. Dabei entsteht eine lockere Assoziation zwischen einem Flavylium-Ion oder Chinonmethid und einem Flavonol oder einer ähnlichen Verbindung. Die Copigmentierung wird nur in wäßrigem Medium beobachtet, aber bis-

80, R = OH (Rutin)
81, R = H (Nicotiflorin)

82 (Spiräosid)

83 (Isoquercitrin)

84 (Quercitrin)

Abb. 13. Identifizierte Flavonolglycoside aus Rosen.

her konnte keiner dieser lockeren Komplexe isoliert werden. Aus der Assoziation folgt die Verschiebung der Anthocyanin-Gleichgewichte (Schema 5) zugunsten von **76** und/oder **77**, die Stabilisierung der Lichtabsorption im sichtbaren Bereich und auch im physiologischen pH-Bereich, die Verschiebung des Absorptionsmaximums im Sichtbaren nach längeren Wellen und die Erhöhung der Extinktion verglichen mit einer Lösung ohne Copigment (siehe Abb. 12). Die Copigmentierungseffekte sind abhängig von der Konzentration des Copigments. Eine erste Untersuchung an Copigmenten in 'Better Times' zeigte eine Reihe von Flavonolglycosiden[61c], nämlich Kämpferol-3-*O*-β-D-glucosid, ein Xylosid, Quercitrin **84** sowie ein Quercetinglucosid, -arabinosid und -glucuronosid.

Neuere Untersuchungen an 'Veilchenblau' und 'Papa Meilland' bestätigen den Reichtum an vorhandenen Flavonolglucosiden[13k, 60a]. Identifiziert wurden in diesen beiden Sorten die Verbindungen **80–84** (Abb. 13). Sie kommen in ganz unterschiedlichen Verhältnissen und im Gemisch mit anderen, strukturell noch nicht identifizierten Flavonoiden in zahlreichen weißen, gelben und roten Rosen vor. Einen besonders starken Copigmentierungseffekt bewirkt Spiräosid **82**. Bei pH 4.7 und einem Cyanin/Spiräosid-Verhältnis von 1:1 wird λ_{max} um 18, bei 1:2 sogar um 27 nm langwellig verschoben[69]. Es wird sich lohnen, Rosen genauer auf Flavonolglycoside und weitere, noch nicht erkannte Copigmente zu untersuchen.

9. Tannine in Rosenpetalen

Es dürfte vielen Rosenfreunden bekannt sein, daß das Zerkauen einer Rosenpetale eine adstringierende Wirkung in der Mundhöhle erzeugt. Die Vermutung, daß in Rosen Tannine vorkommen, ist schon alt. Auch als mögliche Stabilisatoren der Anthocyanin-Chromophore wurden Tannine in Betracht gezogen[70]. Eine genauere Untersuchung hat nun ergeben, daß Rosenblüten sehr viele Ellagitannine enthalten[13k]. Diese sind Ester der Gallussäure (= 3,4,5-Trihydroxybenzoesäure) und ihrer Oxidationsprodukte mit Monosacchariden[71]. Identifiziert wurden die Verbindungen **85–89** aus 'Papa Meilland', aus 'Veilchenblau' Verbindung **86** (Abb. 14). Ellagitannine sind in allen Rosensorten verbreitet und kommen in hoher Konzentration vor; viele sind jedoch noch nicht identifiziert.

Die gefundenen Ellagitannine bieten erstmals eine rationale Erklärung für die seit langer Zeit gebräuchliche Verwendung von getrockneten Rosenpetalen, vor allem denen der Apothekerrose (*R. gallica officinalis*), zur Stillung von Durchfall, Blutungen und Entzündungen aller Art[72].

Als Copigmente zeigen die Verbindungen **85–89** wenig Wirkung. Zwar bleichen Anthocyaninlösungen in ihrer Gegenwart nicht aus, verlieren aber die ausgeprägten Absorptionsmaxima im sichtbaren Bereich. Sehr bemerkenswert ist der trihydroxylierte Benzolring der Gallussäure. Würde diese Hydroxylierung auch an den Anthocyaninen eintreten, z. B. zu **75**, so wäre der Weg zu lang ersehnten, blauen Rosenblüten offen. Daraus folgt, daß die Biogenese der Gallussäure auf einem anderen Weg erfolgt als die der Flavonoide.

10. Orangerote Rosen

Die Züchtung von orangeroten Rosen ist in den letzten Jahrzehnten stark gefördert worden. Diese modernen Sorten

85,R = OH (Eugeniin)

86,R = β-O-Galloyl (Tellimagrandin I)

87 (Casuarictin)

88 (Rugosin A)

89 (Rugosin D)

Abb. 14. Identifizierte Ellagitannine aus Rosenpetalen.

geben bei Flächenpflanzungen besonders leuchtende Farben, deren Nuancen im Überlappungsgebiet von Gelb und Rot liegen. Bemerkenswert bei diesen Rosen ist der fast einheitliche Farbeindruck, der sich von dem bekannten der gelbroten Zweifärber unterscheidet. In diesen weisen Carotinoide und Anthocyanine gut erkennbare lokale Konzentrationsunterschiede auf. Musterbeispiel ist die Kapuzinerrose (*R. foetida bicolor*, siehe Abb. 5) mit Carotinoiden auf der Außen- und Anthocyaninen auf der Innenseite der Petalen. Bei den modernen orangeroten Gartenrosen fällt diese Differenzierung weg. Die Farbstoffanalysen zeigen, daß die Erhöhung der Gelbsättigung mit einer Anwesenheit von viel Pelargonin **62** allein nicht erklärt werden kann: Die neueren





Abb. 15. Moderne orangerote Rosen, bei denen die Leuchtkraft der Farbstoffe durch beigemischte Carotinoide erhöht ist. Wichtigstes Anthocyanin ist Pelargonin. Links: 'Ville de Zurich' (1:3.8; Buschrose, *Gaujard*, 1967). Rechts: 'Orangeade' (1:3.7; Buschrose, *McGredy IV*, 1959).

orangeroten Rosen enthalten gut nachweisbare Anteile an Carotinoiden neben größeren Mengen an Anthocyaninen (Tabelle 6, Abb. 15). Wenn auch die Carotinoide in der Basis einer Petale konzentriert sind, läßt sich ihre Anwesenheit in der Spreite mit Remissionsspektren leicht nachweisen. So zeigt 'Alexander' in vivo die für Carotinoide typischen Absorptionsmaxima bei 425 und 445 nm. Wie stark sie die Farbe beeinflussen, zeigen zwei weitere Beispiele: die Blüten der alten 'Mme. Edouard Herriot' (= 'Daily Mail Rose', *Pernet-Ducher*, 1913) haben fast einheitliche Bezirke eines kräftigen, kupferigen Orangerots. Ähnliches gilt für die leuchtend orangerote Rose 'Louis de Funès' (*Meilland*, 1984). Zu unserer Überraschung enthalten beide unter den Anthocyaninen praktisch reines Cyanin. Ungeklärt bleiben die physiologischen Voraussetzungen, die eine derart feine Verteilung von Farbstoffen mit so verschiedener Löslichkeit ermöglicht haben, damit ein einheitlicher Farbeindruck entsteht.

Tabelle 6. Anthocyanine und Carotinoide in orangeroten Rosen.

Sorte	Anthocyanine	Carot.[a]	N[b]	HC[c]
'Sarabande' (*Meilland*, 1957)	**62** + **66** (ca. 1:1)	1.5	16	**7**, **10**, **14**
'Super Star' (*Tantau*, 1960)	**62** + **66** (ca. 3:2)	1.6	21	**7**, **13**, **22**–**24**
'Orange Bunny' (*Meilland*, 1980)	**62** + **66** (ca. 2:1)	1.0	17	**7**, **10**, **14**

[a] Carotinoide: mg/100 g Trockengewicht. [b] Anzahl N der identifizierten Carotinoide. [c] HC = Hauptcarotinoide.

Damit ist eine Entwicklung im Gange, die nach den farbmetrischen und farbanalytischen Befunden ihre Grenze noch nicht erreicht hat. Dies zeigt der Vergleich von modernen orangeroten Sorten mit der Kapuzinerkresse, einer alten Gartenpflanze. Ihre Blüten enthalten ebenfalls die üblichen Carotinoide und Anthocyanine[73]. Trotzdem erreicht ihr Orange eine derart hohe Gelbsättigung, wie sie noch in keiner vergleichbaren Rosensorte gefunden wurde (Tabelle 7).

Tabelle 7. Farbmetrische Vergleiche (CIELAB-Farbraum).

Blüten von	L*[a]	+ a*[b]	+ b*[c]
'Super Star'	51–55	56–58	48–55
'Orange Bunny'	54	58	53–55
'Alexander'	56	54	51
Kapuzinerkresse (orange)	52–53	55–57	80–83

[a] L* = Maßzahl auf der Helligkeitsachse. [b] + a* = Maßzahl für Rot auf der Rot-Grün-Achse. [c] + b* = Maßzahl für Gelb auf der Gelb-Blau-Achse.

11. Farbstoffe der Hagebutten

Farbe, Form und Größe von Hagebutten sind mannigfaltig. Das Fruchtfleisch wird durch Carotinoide und Anthocyanine lebhaft gelb, orange, rosa, rot, braun oder tiefschwarz gefärbt. Chemische Untersuchungen an den Hagebutten-Farbstoffen begannen an den Carotinoiden schon 1913, also viele Jahre vor der Erkennung der Carotinoidstrukturen[74]. Auffällig ist, daß fast nur Hagebutten von botanischen Rosen untersucht wurden. Vielleicht liegt dies, vor allem in neuerer Zeit, am Interesse an einem möglichen Gehalt an Provitamin A_1[75]. Eine Wertung der bisher publizierten Ergebnisse ist aufgrund der oft unzureichenden Trenn- und Identifizierungsverfahren schwierig. Tabelle 8 enthält einige relevante, neuere Ergebnisse[76, 12]. Man erkennt das Vorherrschen von Lycopin **5**, *β*,*β*-Carotin **7**, gelegentlich auch von Rubixanthin **10** und Lutein **14**. Im Gegensatz zu Rosenblüten fehlen Epoxide in Hagebutten nahezu völlig; in *R. pomifera* sind nur 3–4% des Gesamtgehaltes Epoxide, darunter befinden sich die stereoisomeren Mutatoxanthine **17**, **18**, die in Rosenblüten bisher höchstens in Spuren gefunden wurden.

Tabelle 8. Gehalt an Carotinoiden in Hagebutten.

Rose	Gehalt[a]	N[b]	HC[c]	Lit.
R. canina	1.2–2.5	14	**5**, **7**, **10**	[76a]
	133[d]	11	**5**, **7**, **10**	[76b]
R. moyesii	22.4	10	**5**, **7**, **10**, **11** (?), **13**, **14**	[76a]
R. rubrifolia	8.8	11	**5**, **7**, **10**	[76a]
R. rubiginosa	162[d]	8	**5**, **10**	[76b]
R. pomifera	6.2	43[e]	**5**, **7**, **10**, **13**	[13b]
'American Pillar' (*van Fleet*, 1902)	2	17	**5**, **7**, **14**	[12]
'Golden Wings' (*Shepherd*, 1956)	6.1	15	**7**, **14**	[12]
'Sarabande' (*Meilland*, 1957)	5.4	16	**7**	[12]

[a] mg Carotinoide in 100 g Frischgewicht. [b] N = Anzahl identifizierter Carotinoide. [c] HC = Hauptcarotinoide. [d] mg Carotinoide in 100 g trockenem Fruchtfleisch. [e] Analyse mit HPLC-Methode.

Anthocyanine von Hagebutten sind noch kaum untersucht worden. Einzig die auffällig schwarzen der *R. pimpinellifolia* enthalten nach *Demina*[77] fast reines Chrysanthemin **68** und zeigen in extremis, wie wichtig die Identifizierung der für die Schwarzfärbung wohl verantwortlichen Copigmente ist.

12. Der Traum von der blauen Rose

Von einer blauen Rose haben schon viele Züchter und noch viel mehr Rosenliebhaber geträumt – zum Mißfallen der eher traditionell eingestellten Rosenfreunde. Dabei hat es seit langem schon violettrote Rosenblüten gegeben; man denke an 'Tuscany' (Gallicahybride, vor 1600), 'Cardinal de Richelieu' (*Laffay*, 1840) und an mehrere andere aus der Gruppe der Remontanten wie 'Reine des Violettes' (*Millet-Malet*, 1860). Am stärksten aber tendieren die schon mehrfach genannte 'Veilchenblau' nach Violett, eine kräftige Kletterrose mit großen Blütenständen voll von kleinen, einfachen lilafarbenen Einzelblüten (siehe Abb. 10), und 'General Stefanik' (*Böhm*, 1931). Bei der einen mag 'Crimson Rambler', bei der anderen die *R. rugosa* zur Ausprägung der violetten Farbe beigetragen haben. Später kamen bei den Polyanthahybriden 'Baby Faurax' (*Lille*, 1924) und bei den Teehybriden die bläßlich-fliederfarbene 'Mainzer Fastnacht' und viele andere dazu. Ein Durchbruch ist aber bis heute nicht erzielt worden.

Die bisher identifizierten Anthocyanine lassen wenig Hoffnung für die Züchtung einer blauen Rose auf konventionellem Weg. Mit Päonidin **74** als Basis wäre eine himmelblaue Rose wie bei der Blüte der *Ipomoea coerulea* (Purpurwinde) dann möglich, wenn die Voraussetzung für eine intramolekulare Copigmentierung (Stapelbildung mit Disacchariden und Kaffeesäureester[78]) geschaffen würde. Mit Cyanidin **70** kann auf den Vergleich mit einer Kornblume zurückgegriffen werden. Notwendig wären auch hier die geeignete Glycosidierung, Acylierung und Komplexbildung mit Kationen (siehe Abschnitt 8.5.1).

In Abschnitt 9 wurde erwähnt, daß Rosenpetalen voll von Gallussäureestern sind. Ob ein Umlenken dieser Hydroxylierungsaktivität auf den Ring B des Cyanidins möglich wäre? Sonst bleibt nur ein gentechnologischer Weg mit Einbau geeigneter Gene, z. B. aus *Petunia*. Ist das Zukunftsmusik? Man vergesse in diesem Zusammenhang nicht die Schätzung, wonach ein erfolgreicher Züchter für eine gute blaue Rose mehrere Millionen Franken an Lizenzgebühren erwarten könnte[79].

13. Epilog

Unsere Arbeiten an Rosenfarbstoffen bringen etwas mehr Licht in die lange Geschichte der Rosenzüchtung. Rosen geben aber noch viele ungelöste Rätsel auf. Wir möchten jüngere Forscher anregen, sich dieses Bereichs mit weiteren naturwissenschaftlichen Methoden anzunehmen. Rosen sind ja auch von großer wirtschaftlicher Bedeutung[80]. Unsere Untersuchung hat auch Lücken in der Farbausstattung bestehender Sorten aufgedeckt: Bei gelben Rosen ist der Sättigungsgrad der *Foetida*-Gruppe noch immer nicht erreicht, eine Verbesserung des Lycopin-, β,β-Carotin- oder Rubixanthin-Gehaltes könnte ganz neue Farbnuancen ergeben (man vergleiche Tomaten, Nebenkronen von Narzissen mit ca. 1.5% β,β-Carotin und Hagebutten), und durch die Erhöhung des Gehaltes von Chrysanthemin **68** ergäben sich reinere und kräftigere Rotnuancen.

Die Analyse der Carotinoide aus Rosen hat mehr Erkenntnisse über die Genealogie der Gartenrosen erbracht als die der Anthocyanine. Hier ist die geringe Zahl von Strukturen von Nachteil. Identifizierung von Spurenkomponenten und vor allem von Flavonolglycosiden und anderen Copigmenten könnten weiterhelfen. Vor allem müssen die Copigmente intensiver als bisher untersucht werden. Die Züchter orientierten sich bisher stets an den exprimierten Anthocyaninfarben und haben die mitvererbten und für die Farbe notwendigen Copigmente nicht beachtet, d. h. nicht beachten können. Wissenschaftlich drängt sich auch eine Untersuchung der Carotinoid-spaltenden Enzyme auf. In Rosen liegt ein leicht zugängliches Ausgangsmaterial und ein bezüglich der Spaltstücke ausgearbeitetes Analysenverfahren vor.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für die gewährte finanzielle Unterstützung unserer Arbeiten. Die Erziehungsdirektion des Kantons Zürich hat die Einrichtung eines Rosengartens in der Nähe des Institutes ermöglicht. Unser Dank gilt auch den Mitgliedern unserer Arbeitsgruppe für sachkundige Zusammenarbeit. Den Herren K. Hauenstein (Rafz), K. Herter (Nussbaumen), R. Huber (Dottikon), den Roseraies Hauser (Vaumarcus), D. Woessner (Neuhausen), P. Täckelburg und H. Vonholdt (Rosarium Sangerhausen) danken wir für ihre Hilfe bei der Beschaffung von Rosen sowie Herrn J. Klitscher (D-Klein Offenseth-Sparrieshoop) für statistische Angaben.

Eingegangen am 27. Dezember 1990 [A 819]

[1] G. Heinz-Mohr, V. Sommer: *Die Rose: Entfaltung eines Symbols*, Diederich, München 1988.

[2] Die Bibliographie von K. L. Stock: *Rose Books*, Wheldon & Wesley, Codicote, Hitchin, Großbritannien 1984, charakterisiert 3279 Werke.

[3] Das Angebot an neueren Rosenbüchern ist groß. Empfehlenswerte deutschsprachige sind: a) G. Krüssmann: *Rosen, Rosen, Rosen*, Paul Parey, Berlin 1974; b) D. Woessner: *Rosen für den Garten*, Ulmer, Stuttgart 1988; c) A. Jacob, H. Grimm, W. Grimm, B. Müller: *Alte Rosen und Wildrosen*, Ulmer, Stuttgart 1990; d) R. Genders: *Die Rose*, Albert Müller, Rüschlikon-Zürich 1978; e) Fördergesellschaft „Grün ist Leben", *BdB-Handbuch, Teil IV: Rosen*, Klett Flora-Druck, Leinfelden-Echterdingen 1986; f) H. Noack: *Wild- und Parkrosen*, Neumann-Neudamm, Melsungen 1989. Zur Entstehung der Gartenrosen siehe speziell: F. Love Keays: *Old Roses*, MacMillan, New York 1935; E. A. Bunyard: *Old Garden Roses*, Country Life, London 1936; R. E. Shepherd: *History of the Rose*, MacMillan, New York 1954; A. Wiley, *Endeavour (London) 1955*, 181; *J. R. Hortic. Soc. 1954*, 555; *ibid. 1955*, 8, 77; C. C. Hurst in G. S. Thomas (Hrsg.): *The old shrub roses*, Dent, London 1971, S. 57; C. Testu: *Les Roses anciennes*, Flammarion, Paris 1984.

[4] A. Jaeger: *Rosenlexikon* (1936), Zentralantiquariat der DDR, Leipzig 1970, und G. Weiland, Lübeck 1970.

[5] McFarland in C. E. Meikle (Hrsg.): *Modern Roses 8*, McFarland, Harrisburg, PA, USA 1980.

[6] In der neuesten Auflage von P. A. Haring (Hrsg.): *Modern Roses 9*, The Am. Rose Soc., Shreveport, LA, USA 1986, sind viele, kaum mehr erhältliche Sorten ausgeschieden worden.

[7] Das reichhaltigste Rosenmuseum der Welt, das Rosarium Sangerhausen (Sachsen-Anhalt), pflegt etwa 6500 alte und neuere Sorten.

[8] Vgl. beispielsweise J. B. Harborne, G. Rowley, *Rose Annual (England) 1959*, 47; *Gardener's Chronicle (England) 1958*, 427 und Angaben in zahlreichen neueren Rosenbüchern.

[9] a) K. Arisumi, *Gakugei Zasshi Kyushu Daigaku Nogakubu 20* (1963) 131; *ibid. 21* (1964) 169; *Yamaguchi Daigaku Nogakubu Gakujutsu Hokoku 19* (1968) 1173; b) L. R. G. Valadon, R. S. Mummery, *Phyton (Buenos Aires) 25* (1968) 157; c) C. V. Raman, *Curr. Sci. 38* (1969) 503; d) M. C. Jain, T. R. Seshadri, R. K. Trikha, *J. Ind. Res. (India) 30* (1971) 77; e) M. Yokoi,

N. Saitô, *Phytochemistry 12* (1973) 1783; f) D. P. de Vries, H. A. van Keulen, J. W. de Bruyn, *Euphytica 23* (1974) 447.

[10] Nur hochoxygenierte und methylierte Flavonole ergeben gelbe Farben in Blüten und Pollen; vgl. R. Wiermann, E. Wollenweber, C. Rehse, *Z. Naturforsch. C 36* (1981) 204; J. B. Harborne, *Phytochemistry 20* (1981) 1117.

[11] Namen von Rosensorten werden üblicherweise mit dem Namen des Züchters (oder der Firma) und dem Jahr ihrer Übergabe an den Handel versehen. Je nach Land treten dabei Abweichungen auf.

[12] E. Märki-Fischer, C. H. Eugster, unveröffentlichte Ergebnisse.

[13] a) R. Buchecker, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta 60* (1977) 1754; b) E. Märki-Fischer, U. Marti, R. Buchecker, C. H. Eugster, *ibid. 66* (1983) 494; c) C. H. Eugster in L. Günthart (Hrsg.): *Linger Golden Light*, Carnegie-Mellon University, Hunt Institute for Botanic Documentation, Pittsburgh 1984, S. 195; deutsch: *Verweile schönes Licht*, Rote Rose, CH-Regensberg 1986, d) E. Märki-Fischer, R. Buchecker, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta 67* (1984) 2143; e) E. Märki-Fischer, C. H. Eugster, *ibid. 70* (1987) 1988, f) E. Märki-Fischer, P. Uebelhart, C. H. Eugster, *ibid. 70* (1987) 1994; g) E. Märki-Fischer, C. H. Eugster, *ibid. 71* (1988) 24; h) *ibid. 71* (1988) 1491; i) C. H. Eugster, *Rosa Helvetica 4,5* (1988/1989) 9; k) K. Nayeshiro, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta 72* (1989) 985; l) E. Märki-Fischer, C. H. Eugster, *ibid. 73* (1990) 1205.

[14] Vergleiche die Zusammenfassungen von a) C. H. Eugster, *Pure Appl. Chem. 57* (1985) 639; b) C. H. Eugster in N. I. Krinsky, M. M. Mathews-Roth, R. F. Taylor (Hrsg.): *Carotenoids, Chemistry and Biology*, Plenum, New York 1989, S. 1; c) J. Szabolcs, *ibid.* S. 39.

[15] P. Rüedi, *Pure Appl. Chem. 57* (1985) 793.

[16] B. D. Davies in T. W. Goodwin (Hrsg.): *Chemistry and Biochemistry of Plant Pigments, Vol. 2*, Academic, New York 1976, S. 38.

[17] a) W. Vetter, G. Englert, N. Rigassi, U. Schwieter in O. Isler, H. Gutmann, U. Solms (Hrsg.): *Carotenoids*, Birkhäuser, Basel 1971, S. 189; b) G. Englert in G. Britton, T. W. Goodwin (Hrsg.): *Carotenoid Chemistry and Biochemistry*, Pergamon, Oxford 1982, S. 107; c) *Pure Appl. Chem. 57* (1985) 801.

[18] a) K. Noack, A. J. Thomson, *Helv. Chim. Acta 62* (1979) 1902; b) V. Sturzenegger, R. Buchecker, G. Wagnière, *ibid. 63* (1980) 1074; c) K. Noack in G. Britton, T. W. Goodwin (Hrsg.): *Carotenoid Chemistry and Biochemistry*, Pergamon, Oxford 1982, S. 135.

[19] a) C. R. Enzell, *Pure Appl. Chem. 20* (1969) 497; b) H. Budzikiewicz in G. Britton, T. W. Goodwin (Hrsg.): *Carotenoid Chemistry and Biochemistry*, Pergamon, Oxford 1982, S. 155, M. E. Rose, *ibid.* S. 167.

[20] G. S. Thomas: *Shrub Roses of Today*, Dent, London 1967, S. 122.

[21] E. Märki-Fischer, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta 68* (1985) 1704.

[22] E. Märki-Fischer, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta 73* (1990) 1637.

[23] R. Buchecker, U. Marti, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta 67* (1984) 2043.

[24] a) L. Bartlett, W. Klyne, W. P. Mose, P. M. Scopes, G. Galasko, A. K. Mallams, B. C. L. Weedon, J. Szabolcs, G. Tóth, *J. Chem. Soc. C 1969*, 2527; b) H. Cadosch, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta 57* (1974) 1466, c) E. Märki-Fischer, C. H. Eugster, G. Englert, K. Noack, M. Vecchi, *ibid. 65* (1982) 2198; d) M. Acemoglu, C. H. Eugster, *ibid. 67* (1984) 184; e) L. Bicudo de Almeida, M. De Vuono Camargo Penteado, G. Britton, P. Uebelhart, M. Acemoglu, C. H. Eugster, *ibid. 71* (1988) 31.

[25] a) D. Goodfellow, G. P. Moss, J. Szabolcs, G. Tóth, B. C. L. Weedon, *Tetrahedron Lett. 1973*, 3925; b) K. Bernhard, G. P. Moss, G. Tóth, B. C. L. Weedon, *ibid. 1976*, 115; c) H. Cadosch, U. Vögeli, P. Rüedi, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta 61* (1978) 783, 1511; d) M. Acemoglu, R. Prewo, J. H. Bieri, C. H. Eugster, *ibid. 67* (1984) 175; e) E. Märki-Fischer, R. Buchecker, C. H. Eugster, *ibid. 67* (1984) 461; f) M. Acemoglu, C. H. Eugster, *ibid. 67* (1984) 471, 2226; g) L. Bicudo de Almeida, M. De Vuono Camargo Penteado, K. L. Simpson, G. Britton, M. Acemoglu, C. H. Eugster, *ibid. 69* (1986) 1554.

[26] R. Buchecker, R. Egli, H. Regel-Wild, C. Tscharner, C. H. Eugster, G. Uhde, G. Ohloff, *Helv. Chim. Acta 56* (1973) 2548.

[27] a) R. Buchecker, P. Hamm, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta 57* (1974) 631; b) R. Buchecker, C. H. Eugster, *ibid. 62* (1979) 2817.

[28] a) T. E. De Ville, M. B. Hursthouse, S. W. Russell, B. C. L. Weedon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1969*, 1311; b) J. R. Hlubucek, J. Hora, S. W. Russell, T. P. Toube, B. C. L. Weedon, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1 1974*, 8.

[29] L. Zechmeister in L. Zechmeister (Hrsg.): *Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe*, Springer, Wien 1960, S. 224.

[30] H. Mayer, O. Isler in O. Isler, H. Gutmann, U. Solms (Hrsg.): *Carotenoids*, Birkhäuser, Basel 1971, S. 325.

[31] H. Sobotka, E. Bloch, H. Cahnmann, E. Feldbau, E. Rosen, *J. Am. Chem. Soc. 65* (1943) 2061.

[32] a) A. Haag, W. Eschenmoser, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta 63* (1980) 10; b) M. Acemoglu, W. Eschenmoser, C. H. Eugster, *ibid. 64* (1981) 2691.

[33] H. G. W. Leuenberger, W. Boguth, E. Widmer, R. Zell, *Helv. Chim. Acta 59* (1976) 1832.

[34] a) H. Mayer, *Pure Appl. Chem. 51* (1979) 535; b) A. Rüttimann, H. Mayer, *Helv. Chim. Acta 63* (1980) 1456.

[35] E. Rossiter, T. Katsuki, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc. 103* (1981) 464.

[36] M. Acemoglu, P. Uebelhart, M. Rey, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta 71* (1988) 931.

[37] A. Baumeler, W. Brade, A. Haag, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta 73* (1990) 700.

[38] P. Uebelhart, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta 71* (1988) 1983.

[39] Von den sehr zahlreichen, ausführlichen Darstellungen seien erwähnt: a) T. W. Goodwin: *The Biochemistry of the Carotenoids, Vol. I, Plants*, Chapman and Hall, London 1980; b) T. W. Goodwin in O. Isler, H. Gutmann, U. Solms (Hrsg.): *Carotenoids*, Birkhäuser, Basel 1971, S. 577; c) G. Britton in T. W. Goodwin (Hrsg.): *Plant Pigments*, Academic, London 1988, S. 133; d) B. H. Davies in F.-C. Czygan: *Pigments in Plants*, Fischer, Stuttgart 1980, S. 31.

[40] J. M. Clough, G. Pattenden, *J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1979*, 616.

[41] a) C. H. Eugster, *Pure Appl. Chem. 51* (1979) 463; b) H. P. Märki, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta 64* (1981) 1257.

[42] a) G. Britton, *Pure Appl. Chem. 57* (1985) 701; b) S. Mohanty: *Stereochemie des biologischen Ringschlusses bei Carotinoiden, Dissertation*, Universität Zürich 1988.

[43] ε,ψ-Carotin **8**: R. Buchecker, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta 54* (1971) 327; β,ε-Carotin **9**: [26]; α-Zeacarotin: R. Buchecker, C. H. Eugster, *ibid. 56* (1973) 1124; ε,ε-Carotin: *ibid. 56* (1973) 2548, Lutein: [27]; α-Kryptoxanthin **12**: [24a]; Fritschiellaxanthin und α-Doradexanthin: R. Buchecker, C. H. Eugster, A. Weber, *ibid. 61* (1978) 1963; siehe auch [41a].

[44] Das von *Valadon* und *Mummery* oft angegebene reichliche Vorkommen von β,β-Carotinmono- und -diepoxiden (vgl. z. B. [9b]) können wir nicht bestätigen.

[45] A. Hager in F.-C. Czygan (Hrsg.): *Pigments in Plants*, Fischer, Stuttgart 1980, S. 57.

[46] Zum Mechanismus der Epoxidumlagerung: P. Uebelhart, A. Baumeler, A. Haag, J. H. Bieri, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta 69* (1986) 816.

[47] a) E. Märki-Fischer, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta 68* (1985) 1708; b) R. Buchecker, S. Liaaen-Jensen, *Phytochemistry 16* (1977) 729; c) E. Märki-Fischer, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta 73* (1990) 1637.

[48] a) I. Stewart, *J. Agric. Food Chem. 25* (1977) 1132; b) H. Pfander (Hrsg.): *Key to Carotenoids*, Birkhäuser, Basel 1987.

[49] a) G. Wald, *J. Gen. Physiol. 31* (1948) 377, b) T. H. Goldsmith, J. S. Collins, S. Licht, *Vision Res. 24* (1984) 1661.

[50] R. Kaiser, C. H. Eugster, unveröffentlichte Ergebnisse. Wir danken Herrn *Kaiser* (Givaudan Res. Comp. Ltd., CH-Dübendorf) für die bereitwillige Überlassung seiner gaschromatographischen Untersuchungen an ausgewählten Rosen.

[51] Vgl. das Vorkommen der glucosidierten allenischen C_{13}-Verbindungen aus Neoxanthin **25** in verschiedenen Pflanzen: S. Shimizu, T. Miyase, A. Ueno, K. Usmanghani, *Phytochemistry 28* (1989) 3399.

[52] Wir haben gute Hinweise, daß auch der C_{27}-Alkohol aus **25** in Rosen vorkommt [12].

[53] Abbildung als *R. indica sulphurea* in P. J. Redouté: *Les Roses*, 3. Aufl., Dufart, Paris 1828-1829, Bild Nr. 10.

[54] Anderer Ansicht ist P. Beales: *Classic Roses*, Collins Harvill, London 1985, S. 356; Abbildung in H. Le Rougetel: *A Heritage of Roses*, Unwin Hyman, London 1988, S. 43.

[55] Abbildung in H. Curtis: *Beauties of the Rose, Vol. 1*, Lavars, Bristol 1850, Nr. 9.

[56] R. Willstätter, T. J. Nolan, *Justus Liebigs Ann. Chem. 408* (1915) 1.

[57] G. M. Robinson, R. Robinson, *Biochem. J. 28* (1934) 1712.

[58] J. Harborne, *Experientia 17* (1961) 72.

[59] M. Yokoi, N. Saitô, Y. Kawabata, S. Suzuki, H. Hirabayashi, *Chiba Daigaku Engeigakubu Gakujutsu Hokoku 1979*, 1.

[60] a) C. H. Eugster, A. Baumeler, U. Grunder, unveröffentlichte Ergebnisse, b) unsere Analysen wurden, wenn möglich, mit frischen Petalen ausgeführt, da sich zeigte, daß beim Trocknen bereits Änderungen in der Zusammensetzung eintreten können.

[61] a) R. Willstätter, H. Mallison, *Justus Liebigs Ann. Chem. 408* (1915) 147; b) G. M. Robinson, *J. Am. Chem. Soc. 61* (1939) 1606; c) S. Asen, K. H. Norris, R. N. Stewart, *J. Am. Soc. Hortic. Sci. 96* (1971) 770.

[62] R. Scott-Moncrieff, *J. Genet. 32* (1936) 117.

[63] a) K. F. F. Kho, *Phytochemistry 17* (1978) 245, b) B. Ruhnau, G. Forkmann, *ibid. 27* (1988) 1035; c) W. Heller, G. Forkmann in J. B. Harborne (Hrsg.): *The Flavonoids*, Chapman and Hall, London 1988, S. 399; W. Heller in V. Cody, E. Middleton, J. B. Harborne (Hrsg.): *Plant Flavonoids in Biology and Medicine*, A. R. Liss, New York 1986, S. 25, H. Grisebach in P. Markakis (Hrsg.): *Anthocyanins as Food Colors*, Academic, New York 1982, S. 69.

[64] H. H. Marshall, *J. Am. Soc. Hortic. Sci. 100* (1975) 336.

[65] R. Brouillard, *Phytochemistry 22* (1983) 1311.

[66] a) T. Goto, *Prog. Chem. Org. Nat. Prod. 52* (1987) 113; b) T. Goto, T. Kondo, *Angew. Chem. 103* (1991) 17; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 30* (1991) 17; c) S. Asen, R. N. Stewart, K. H. Norris, *Phytochemistry 11* (1972) 1139; d) Y. Osawa in P. Markakis (Hrsg.): *Anthocyanins as Food Colors*, Academic, New York 1982, S. 41.

[67] a) P. Rüedi, B. Hutter-Beda, *Bull. Liaison Groupe Polyphenols 15* (1990) 332; b) B. Hutter-Beda: *Aspekte der intermolekularen Copigmentierung von Anthocyaninen, Dissertation*, Universität Zürich 1991; c) L.-J. Chen, G. Hrazdina, *Phytochemistry 20* (1981) 297.

[68] T. Goto, H. Tamura, T. Kondo, *Tetrahedron Lett. 28* (1987) 5907.

[69] In Tabelle 2 von [13k] sind irrtümlicherweise überall die Formelnummern **2** (für Spiräosid) und **3** (für Quercitrin) vertauscht worden.
[70] a) R. Willstätter, E. H. Zollinger, *Justus Liebigs Ann. Chem. 412* (1916) 195; b) G. M. Robinson, R. Robinson, *Biochem. J. 25* (1931) 1687.
[71] Übersichten: a) T. Okuda, *J. Nat. Prod. 52* (1989) 1; b) T. Okuda, T. Yoshida, K. Mori, T. Hatano, *Heterocycles 15* (1981) 2; c) E. Haslam in T. Swain, J. B. Harborne, C. F. van Sumere (Hrsg.): *Recent Advances in Phytochemistry Vol. 12*, Plenum, New York 1979, S. 475; d) *Prog. Chem. Org. Nat. Prod. 41* (1982) 1.
[72] Zur arzneilichen Verwendung von Rosenblüten siehe a) M. Boitard, *Manuel complet de l'amateur de roses*, Roret, Paris 1836, S. 50; b) M. Touw, Roses in the Middle Ages, *Econ Bot. 36* (1982) 71; zur biologischen Wirkung von Ellagitanninen siehe [71].
[73] Nachgewiesen sind Pelargonidin-3-*O*-gentiobiosid, Zeaxanthin **13**, sein *O,O'*-Dipalmitinsäureester, Auroxanthin, Flavoxanthin: A. Sykut, *Chem. Abstr. 66* (1966) 5866.
[74] Die Literatur ist zusammengefaßt in [13b, 39a].
[75] Die Bemerkung ist angebracht, daß ein wäßriger Aufguß von Hagebutten, der beliebte Hagebuttentee, seine schöne rote Farbe natürlich nicht den Carotinoiden verdankt – sie sind ja in Wasser völlig unlöslich – sondern einem Zusatz von Anthocyanin-haltigen Blüten.
[76] a) T. W. Goodwin, *Biochem. J. 62* (1956) 346; b) G. Toth, J. Szabolcs, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 64* (1970) 393.
[77] T. G. Demina, *Sib. Otd. Akad. Nauk SSSR Ser. Biol. Med. Nauk 2* (1966) 133.
[78] a) S. Asen, R. N. Stewart, K. H. Norris, *Phytochemistry 16* (1977) 1118; b) T. Goto, T. Kondo, H. Imagawa, S. Takase, M. Atobe, I. Miura, *Chem. Lett. 1981*, 883; c) T. Goto, T. Kondo, H. Imagawa, I. Miura, *Tetrahedron Lett. 22* (1981) 3213.
[79] A. V. Roberts, J. Humphreys, *Rose Ann. (London) 1980*, 133.
[80] Eine große Rosenfirma in Deutschland macht jährlich ca. 100000 Kreuzungen, die etwa 250000 Sämlinge ergeben. Von diesen kommen nach entsprechenden Prüfungen durchschnittlich 3–5 als neue Sorten in den Handel. Daneben werden alte und neue Sorten vermehrt, in Deutschland pro Jahr etwa 30 Millionen Rosenstöcke. Die Weltproduktion ist nicht bekannt. Vermutlich liegt sie über 150 Millionen. Riesig ist auch die Zahl der aus stehenden Rosenkulturen produzierten Schnittrosen; die Anbaufläche beträgt weltweit > 3000 ha.